सामान्य रसायन

नि॰ ग्लीनका

पुस्तक २

"मीर" प्रकाशन-गृह

Н. Л. ГЛИНКА

ОБЩАЯ ХИМИЯ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
ЛЕНИНГРАД

GENERAL CHEMISTRY

N. L. GLINKA

नि॰ ग्लीनका

सामान्य रसायन

पुस्तक २

"मीर"
प्रकाशन – गृह
मास्को

अनुवादक : मोहन मूर्त्ति शांडिल्य

на языке хинди

विषय-सूची

अध्याय I

हाइड्रोजन

हाइड्रोजन की खोज 16 वीं शताब्दी के पूर्वार्ध में प्रसिद्ध चिकित्सक एवं प्रकृति-वैज्ञानिक फिलीप्पस पैरासेल्सस ने की थी। 1776 में हेनरी केवेन्डीश (इंग्लैंड) ने इसके गुण निर्धारित किये एवं अन्य गैसों से इसकी भिन्नताओं को सिद्ध किया। एन्टोईन लावुज़्यों ने सर्वप्रथम हाइड्रोजन को जल से प्राप्त किया और यह सिद्ध किया कि जल हाइड्रोजन व ऑक्सीजन का रासायनिक यौगिक है (1783)।

हाइड्रोजन के तीन समस्थानिक हैं: प्रोटियम ^1H, ड्यूटीरियम ^2H या D, तथा ट्राइटियम ^3H या T। इनकी द्रव्यमान संख्याएँ क्रमशः 1, 2 तथा 3 हैं। प्रोटियम और ड्यूटीरियम स्थायी हैं, ट्राइटियम विघटनाभिक है जिसकी अर्ध-क्षयकाल 12.5 वर्ष है। प्राकृतिक यौगिकों में ड्यूटीरियम तथा प्रोटियम की विद्यमानता औसतन 1:6 800 (परमाणुओं की सँख्या के अनुसार) अनुपात में होती है। प्रकृति में ट्राइटियम की विद्यमानता नगण्य मात्रा में है।

हाइड्रोजन परमाणु ^1H की नाभिक में एक प्रोटोन होता है। ड्यूटीरियम और ट्राइटियम की नाभिकों में एक प्रोटोन के अतिरिक्त क्रमशः एक और दो न्यूट्रॉन भी होते हैं।

हाइड्रोजन का अणु दो परमाणुओं से बना होता है। हाइड्रोजन के परमाणु एवं अणु के कुछ विशिष्ट गुण नीचे दिये गये हैं:

परमाणु की आयनन ऊर्जा, eV 13.60
इलेक्ट्रॉन के साथ परमाणु की बंधुता, eV 0.75
आपेक्षिक विद्युत-ऋणात्मकता 2.1
परमाणु का अर्धव्यास, nm 0.046
अणु में अन्तरानाभिकीय दूरी, nm 0.0741
25° सें० पर अणु वियोजन की
मानक पूर्ण ऊष्मा, की० जू०/मोल 436.1

1. उपस्थिति और प्राप्ति. पृथ्वी पर स्वतंत्र अवस्था में हाइड्रोजन केवल नगण्य मात्रा में ही मिलती है। कभी-कभी यह ज्वालामुखी के उद्भेदन के समय अन्य गैसों के साथ निकलती है, तथा तेल-निष्कर्षण में तेल-कूपों से भी प्राप्त होती है। लेकिन हाइड्रोजन के यौगिक प्रचुर मात्रा में उपलब्ध हैं। इसका प्रमाण इस बात से मिलता है कि यह जल के द्रव्यमान का $1/9$ वाँ भाग बनाती है। हाइड्रोजन सभी वनस्पति तथा जैव जीवों, पैट्रोलियम, कठोर, मृदु तथा भूरे कोयले, प्राकृतिक गैस और कई खनिजों में विद्यमान है। हाइड्रोजन, जल व वायु सहित पृथ्वी के सम्पूर्ण द्रव्यमान का लगभग एक प्रतिशत भाग बनाती है। यदि परमाणुओं की कुल सँख्या के आधार पर प्रतिशत निकाला जाए तो भू-पर्पटी में हाइड्रोजन की मात्रा 17% है।*

हाइड्रोजन ब्रह्मांड में सबसे अधिक मात्रा में पाया जाने वाला तत्व है। सूर्य तथा अधिकतर तारों का लगभग आधा द्रव्यमान इसी से बना है। यह गैसीय निहारिकाओं, अंतरातारकीय गैस व तारों में विद्यमान है। अंतिम में हाइड्रोजन परमाणु की नाभिकाएँ हीलियम परमाणु की नाभिकाओं में रूपांतरित हो जाती हैं। यह प्रक्रिया ऊर्जा के उत्सर्जन के साथ घटती है। सूर्य सहित अनेक तारों के लिये यह ऊर्जा का मुख्य स्रोत है। प्रक्रिया की गति, अर्थात् एक वर्ग मीटर प्रति सेकेंड में हीलियम नाभिकाओं में रूपांतरित होने वाली हाइड्रोजन नाभिकाओं की सँख्या, काफ़ी निम्न है। अतः, समय की इकाई में आयतन की प्रति इकाई के लिये उत्सर्जित ऊर्जा की मात्रा भी काफी निम्न है। लेकिन सूर्य का द्रव्यमान विशाल होने के कारण सूर्य द्वारा उत्सर्जित एवं विकिरित ऊर्जा की कुल मात्रा बहुत अधिक है। यह मात्रा सूर्य के द्रव्यमान को लगभग 40 लाख टन प्रति सेकेंड कम करने के बराबर है।

उद्योग में हाइड्रोजन प्रायः प्राकृतिक गैस से प्राप्त की जाती है। प्राकृतिक गैस, जो मुख्यतः मेथेन से बनी है, जल वाष्प (वाष्प) तथा ऑक्सीजन के साथ मिलायी जाती है। एक उत्प्रेरक की उपस्थिति में गैसों के मिश्रण को 800° सें० – 900° सें० तक गर्म करने पर एक अनुक्रिया घटती है जिसे आरेख द्वारा निम्न समीकरण की मदद से व्यक्त किया गया है :

$$2CH_4 + O_2 + 2H_2O = 2CO_2 + 6H_2$$

प्राप्त गैस मिश्रण को पृथक किया जाता है। इसके बाद हाइड्रोजन का शुद्धिकरण किया जाता है और इसे या तो उत्पादन के स्थान पर ही प्रयोग कर लिया जाता

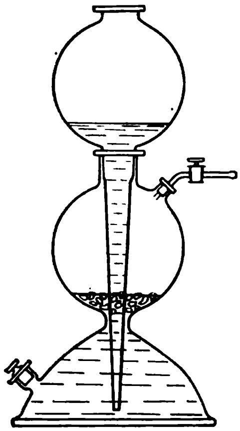
---

*हाइड्रोजन के परमाणुओं की कुल सँख्या की प्रतिशत मात्रा और उसके द्रव्यमान की प्रतिशत मात्रा में इतने बड़े अन्तर का कारण यह है कि अन्य तत्त्वों, विशेषतः ऑक्सीजन व सिलिकन – भू-पर्पटी में सबसे अधिक पाये जाने वाले तत्त्वों – के परमाणुओं की तुलना में हाइड्रोजन का परमाणु अधिक हल्का है।

है, या उच्च दाब पर इस्पात के सिलिंडरों में भर कर प्रयोग के स्थान पर भेज दिया जाता है।

हाइड्रोजन के उत्पादन की अन्य महत्वपूर्ण औद्योगिक विधि कोक भट्टी से या पेट्रोलियम परिष्करण से प्राप्त होने वाली गैसों से इसका पृथक्करण करना है। इस विधि में गहन शीतलन किया जाता है जिसके फलस्वरूप हाइड्रोजन के अतिरिक्त सभी गैसें द्रवित हो जाती हैं।

प्रयोगशालाओं में हाइड्रोजन को बनाने की प्रचलित विधि है NaOH या KOH के जलीय विलयनों का विद्युत्अपघटन करना। इन विलयनों की सान्द्रता इस प्रकार निश्चित की जाती है ताकि वह इनकी अधिकतम वैद्युत चालकता के समान हो (NaOH के लिये 25% तथा KOH के लिये 34%)। इलेक्ट्रोड प्राय: निकैल की चादर से बने होते हैं। यह धातु क्षारीय विलयनों में ऐनोड होने पर भी संक्षारित नहीं होता। आवश्यकतानुसार प्राप्त होने वाली हाइड्रोजन को जलीय वाष्प व आक्सीजन की अल्पमात्रा से भी शुद्ध कर लिया जाता है। अन्य प्रयोगशाला विधियों में सबसे अधिक प्रचलित विधि है—सल्फ्यूरिक और हाइड्रोक्लोरिक अम्लों के साथ जिंक की प्रक्रिया करके हाइड्रोजन को प्राप्त करना। यह प्रक्रिया प्राय: कीप गैस उपकरण (चित्र 1.) में की जाती है।



चित्र 1. कीप गैस जनित्र

2. गुण तथा उपयोग. हाइड्रोजन वर्णरहित एवं गन्धहीन गैस है। यह दाब पर —240° सें० तापमान से नीचे (इसका क्रांतिक तापमान) द्रवित हो जाती है; द्रवित हाइड्रोजन का क्वथनांक—252.8° सें० है (मानक वायुमंडलीय दाब पर)। यदि इस द्रव का शीघ्रता से वाष्पण हो जाता है तो पारदर्शी क्रिस्टलों के रूप में ठोस हाइड्रोजन प्राप्त होती है, जिसका गलनांक —259.2° सें० है।

हाइड्रोजन सबसे हल्की गैस है; यह वायु की तुलना में 14.5 गुनी हल्की है। मानक अवस्थाओं में एक लीटर हाइड्रोजन का द्रव्यमान 0.09 ग्रा० है। हाइड्रोजन जल में केवल मामूली-सी मात्रा में ही विलीन होती है, लेकिन कुछ धातुओं में, जैसे, निकेल, पैलेडियम और प्लैटिनम में यह काफी मात्रा में विलीन हो जाती है।

धातुओं में विसरित हो जाने की हाइड्रोजन की विशेषता उनमें विलीन हो जाने की इसकी विशेषता के साथ सम्बंधित है। इसके अतिरिक्त, सबसे हल्की गैस होने के कारण, हाइड्रोजन का विसरित होने का मान सबसे अधिक है; अन्य गैसों के

अणुओं की तुलना में, हाइड्रोजन के अणु अधिक तेजी से अन्य पदार्थों में विसरित होते हैं और अनेक विभाजनों एवं झिल्लियों को अधिक तीव्रता से पार करते हैं। उच्च दाब व अधिक तापमान पर इसकी विसरण विशेषता और भी बढ़ जाती है। इसी कारणवश ऐसी अवस्थाओं में हाइड्रोजन के साथ कार्य करना अनेक कठिनाइयों के साथ सम्बंधित हो जाता है।

उच्च ताप पर हाइड्रोजन का इस्पात में विसरण इस्पात के हाइड्रोजन संक्षारण का कारण बन सकता है। इस एकदम अनन्य प्रकार के संक्षारण के समय इस्पात में कार्बन के साथ हाइड्रोजन प्रतिक्रिया करती है तथा इसे हाइड्रोकार्बन में (प्रायः मेथेन में) रूपांतरित कर देती है। यह इस्पात के गुणों को तीव्रता से क्षीण कर देता है।

काफी हद तक हाइड्रोजन के रासायनिक गुण इसके परमाणुओं में विद्यमान एकमात्र इलेक्ट्रॉन को निष्कासित कर देने तथा धनात्मक आवेशित आयनों में रूपांतरित हो जाने की इनके परमाणुओं की विशेषता द्वारा सिद्ध होते हैं, यहाँ हाइड्रोजन के परमाणु की एक विशेषता देखने में आती है जो इसको अन्य तत्त्वों के परमाणुओं से अलग करती है: संयोजकता इलेक्ट्रॉन और नाभिक के बीच मध्यवर्ती इलेक्ट्रॉनों की अनुपस्थिति। हाइड्रोजन के परमाणु द्वारा इलेक्ट्रॉन निष्कासित कर दिये जाने के फलस्वरूप बनने वाला हाइड्रोजन आयन एक प्रोटोन होता है जिसका आकार अन्य सभी धनायनों की तुलना में कई गुना कम होता है। अतएव, प्रोटोन की ध्रुवण क्रिया बहुत अधिक हो जाती है जिसके कारणवश् आयनिक यौगिकों को बनाने के लिये हाइड्रोजन असमर्थ हो जाती है जिनमें यह धनायन की भूमिका निभा सके। यहाँ तक कि सर्वाधिक सक्रिय अधातुओं के साथ बने इसके यौगिक भी, उदाहरणतया, फ्लूओरिन के साथ, वे पदार्थ हैं जिनका ध्रुवीय सहसंयोजी आबन्ध होता है।

हाइड्रोजन का परमाणु न केवल इलेक्ट्रॉन देने की योग्यता रखता है बल्कि इलेक्ट्रॉन को आकृष्ट करने की भी विशेषता रखता है। इस स्थिति में हीलियम परमाणु के इलेक्ट्रॉन कोश वाला ऋणात्मक आवेशित हाइड्रोजन का आयन बनता है। यह कुछ सक्रिय धातुओं के साथ यौगिक बनाता है, जिनमें हाइड्रोजन ऐसे आयनों के रूप में होती है। अतः, हाइड्रोजन एक द्विविध रासायनिक प्रकृति प्रदर्शित करती है— इसमें ऑक्सीकरण तथा अपचयन करने की दोनों ही विशेषताएँ होती हैं। अधिकतर प्रतिक्रियाओं में, यह अपचायक की भूमिका निभाती है तथा ऐसे यौगिक बनाती है जिनमें इसकी ऑक्सीकरण संख्या $+1$ होती है। लेकिन सक्रिय धातुओं के साथ प्रतिक्रिया के समय यह उपचायक की भूमिका निभाती है: धातुओं के साथ इसके यौगिकों में इसकी उपचयन संख्या -1 है।

अतः, जब हाइड्रोजन एक इलेक्ट्रॉन निष्कासित करती है, तब यह आवर्त सारणी के प्रथम ग्रुप के धातुओं की भाँति होती है। जब यह एक इलेक्ट्रान आकृष्ट करती है तो यह VII वें ग्रुप के अधातुओं के समान होती है। यही कारण है कि प्रायः हाइड्रोजन

को या तो आवर्त सारणी के प्रथम ग्रुप में रखा जाता है, तथा उसी समय सातवें ग्रुप में कोष्ठक में रखा जाता है, या फिर इसके विपरीत क्रम में लिखा जाता है।

धातुओं के साथ हाइड्रोजन के यौगिकों को हाइड्राइड कहते हैं। क्षार और क्षारीय मृदु धातुओं के हाइड्राइड लवण होते हैं यानी इनमें हाइड्रोजन तथा धातुओं के बीच आबन्ध आयनी होता है। ये श्वेत क्रिस्टल होते हैं और गर्म किये जाने पर अस्थायी एवं संबंद्ध धातु और हाइड्रोजन में विघटित हो जाते हैं। इन पर जल की प्रक्रिया के कारण उपचयन-अपचयन प्रतिक्रिया चालू रहती है जिसमें हाइड्राइड आयन H^- अपचायक है तथा जल की हाइड्रोजन उपचायक है:

$$H^{-1} = H^0 + e^-$$

$$H_2O + e^- = H^0 + OH^-$$

परिणामी उत्पाद हाइड्रोजन एवं क्षारक हैं। उदाहरणतया, जल के साथ कैल्सियम हाइड्राइड निम्न समीकरण के अनुसार प्रतिक्रिया करता है:

$$CaH_2 + 2H_2O = 2H_2 \uparrow + Ca\,(OH)_2$$

यह प्रतिक्रिया नमी की अल्पमात्रा ज्ञात करने तथा उसे दूर करने में प्रयोग की जाती है।

लवण-हाइड्राइड के अतिरिक्त, धातु हाइड्राइड एवं पॉलिमर हाइड्राइड भी होती हैं। जहाँ तक रासायनिक आबन्ध का प्रश्न है तो धातु-हाइड्राइड धातुओं की भाँति होती हैं। इनमें काफी अधिक वैद्युत चालकता तथा धात्विक द्युति होती है, लेकिन काफ़ी अधिक भंगुर होती हैं। इनमें टाइटेनियम, वैनेडियन तथा क्रोमियम हाइड्राइड सम्मिलित हैं। पॉलिमर हाइड्राइडों में धातु परमाणु (जैसे, जिंक तथा ऐलुमिनियम हाइड्राइडों में) परस्पर हाइड्रोजन "पुल" द्वारा सम्बंधित होते हैं जैसे बोरॉन हाइड्राइडों में होता है (पृ० 351)।

यदि एक संकीर्ण रंध्र से निकलने वाली हाइड्रोजन की धारा को जली हुई तीली लगायी जाये, तो हाइड्रोजन ज्वलित होकर द्युति रहित ज्वाला के साथ जलने लगेगी तथा जल बनाएगी:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

जब हाइड्रोजन के दो आयतन तथा ऑक्सीजन के एक आयतन का मिश्रण ज्वलित किया जाए, तो सम्पूर्ण मिश्रण में ये गैसें एक ही साथ मिल जाती हैं और एक धमाके वाला विस्फोट होता है। इसीलिये ऐसे मिश्रण को अधिस्फोटन गैस का नाम दिया गया है। इस प्रतिक्रिया की मानक एन्थैल्पी बनने वाले द्रवित जल के प्रति मोल में -285.8 कि० जू०; तथा प्रति मोल जल वाष्प में -241.8 कि० जू० होती है। अतएव, हाइड्रोजन के जलने से ऊष्मा बहुत अधिक मात्रा में निष्कासित होती

है। हाइड्रोजन की ज्वाला का ताप 2800° सें० तक पहुँच सकता है। हाइड्रोजन-ऑक्सीजन ज्वाला को धातुओं के वेल्डन एवं काटने और उच्चतापसह धातुओं को गलन कराने में प्रयुक्त किया जाता है।

निम्न तापमान पर हाइड्रोजन वस्तुतः ऑक्सीजन के साथ प्रक्रिया नहीं करती। यदि इन दो गैसों को मिलाकर रख दिया जाये तो कई वर्ष बीत जाने पर भी जल की कोई मात्रा दिखाई नहीं देगी। लेकिन यदि हाइड्रोजन व आक्सीजन के मिश्रण को एक बर्तन में रख कर बर्तन का वेल्डन कर दिया जाये और 300° सें० पर गर्म किया जाये तो कुछ दिनों के बाद कुछ जल बन जायेगा। 500° सें० पर हाइड्रोजन कुछ ही घंटों में आक्सीजन के साथ पूर्णतः मिश्रित हो जाती है, तथा मिश्रण को 700° सें० पर गर्म करने पर तापमान शीघ्रता से बढ़ता है तथा प्रक्रिया वस्तुतः पूरी हो जाती है। इसीलिये मिश्रण का विस्फोट करने के लिये उसे एक ही स्थान पर 700° सें० तक गर्म करना आवश्यक है।

निम्न ताप पर आक्सीजन के साथ हाइड्रोजन की प्रक्रिया की धीमी गति का कारण प्रक्रिया की उच्च सक्रियण ऊर्जा है। हाइड्रोजन तथा आक्सीजन के अणु काफ़ी स्थायी होते हैं। सामान्य ताप पर उनके बीच संघट्ट निष्प्रभावी होता है। केवल उच्च ताप पर ही जब संघट्ट करने वाले अणुओं की गतिज ऊर्जा उच्च हो जाती है, अणुओं के कुछ संघट्ट अधिक प्रभावी हो जाते हैं तथा सक्रिय केन्द्र बनाते हैं।

हाइड्रोजन-आक्सीजन प्रक्रिया की गति में उत्प्रेरक काफी तेज़ी ला सकते हैं। यदि हम, उदाहरणतया, प्लैटिनम वाले ऐस्बेस्टॉस के टुकड़े (अर्थात् ऐस्बेस्टास का टुकड़ा जिस पर महीन-महीन विचूर्णित प्लैटिनम चढ़ा हो) को हाइड्रोजन तथा आक्सीजन के मिश्रण में डाला जाये तो कुछ समय में ही एक विस्फोट हो जाएगा।

हम अपने पाठकों को यह स्मरण कराना चाहेंगे कि आक्सीजन व हाइड्रोजन की प्रक्रिया शृंखला प्रक्रिया है और शृंखला शाखाएँ यांत्रिकी के अनुसार घटती हैं। (दे० भाग 1, विभाग 62)।

उच्च ताप पर हाइड्रोजन अधिकांश धातु ऑक्साइडों सहित अनेक यौगिकों से आक्सीजन निकाल सकती है। उदाहरणतया, यदि गर्म कॉपर ऑक्साइड पर हाइड्रोजन डाली जाये, तो कॉपर का अपचयन हो जाता है

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

इसी कारणवश् धातुकी में हाइड्रोजन का प्रयोग ऑक्साइडों से नियत अलौह धातुओं का अपचयन करने के लिये किया जाता है। हाइड्रोजन का मुख्य उपयोग रासायनिक उद्योग में हाइड्रोजन क्लोराइड के संश्लेषण के लिये (दे० विभाग 7), व अमोनिया के संश्लेषण के लिये किया जाता है जिन्हें उनके क्रम में नाइट्रिक अम्ल तथा नाइट्रोजन उर्वरक को बनाने, और मेथिल ऐल्कोहल (दे० विभाग 55) और अन्य कार्बनिक

यौगिक बनाने में होता है। इसे वसा, कोयला और पेट्रोलियम के हाइड्रोजनीकरण* के लिए भी प्रयोग किया जाता है (पृ० 185)। कोयला तथा पेट्रोलियम के हाइड्रोजनीकरण में हाइड्रोजन की कमी वाले निम्न कोटि के ईंधन उच्च कोटि में परिवर्तित हो जाते हैं।

हाइड्रोजन को विद्युत्धारा के शक्तिशाली जनित्रों को ठंडा करने, तथा इसके समस्थानिकों को परमाणु ऊर्जा अभियान्त्रिकी में प्रयोग किया जाता है। (दे० भाग 1; पृ० 132 तथा 252)

परमाणु हाइड्रोजन. उच्च ताप पर हाइड्रोजन के अणु परमाणुओं में वियोजित हो जाते हैं:

$$H_2 \rightleftarrows 2H$$

इस प्रक्रिया को, उदाहरणतया, हाइड्रोजन से अत्यधिक विरल वातावरण में विद्युत धारा वाली टंगस्टन के तार को गर्म करने से प्राप्त किया जाता है। यह प्रक्रिया उत्क्रमणीय होती है तथा ताप के बढ़ने से संतुलन दायीं ओर विस्थापित हो जाता है। 2000° सें० पर वियोजन की मात्रा (अर्थात् अणु का वह भाग जो वियोजित होता है, केवल 0.1% होता है, 3000° सें० पर यह 9% होता है, 4000° सें० पर 62.5% और 5000° सें० पर 94.7% होता है (ये सभी सँख्याएँ तंत्र में मानक वायुमंडलीय दाब के लिये हैं)।

परमाण्वीय हाइड्रोजन लगभग 70 पा० दाब पर आण्विक हाइड्रोजन पर अवाक् वैद्युत विसर्जन करने पर भी प्राप्त होती है। इन अवस्थाओं में प्राप्त होने वाले हाइड्रोजन के परमाणु एकदम से ही अणुओं में नहीं जुड़ते हैं, जिसके कारण उनके गुणों का अध्ययन सम्भव हो जाता है।

हाइड्रोजन का परमाणुओं में विघटन के साथ-साथ ऊष्मा का अधिक मात्रा में अवशोषण होता है:

$$H_2 = 2H \qquad -436 \text{ कि० जू०}$$

अतः, प्रत्यक्ष है कि हाइड्रोजन के परमाणु अणुओं की तुलना में काफ़ी अधिक सक्रिय होते हैं। आण्विक हाइड्रोजन को प्रक्रिया में भाग लेने के लिये आवश्यक है कि पहले अणु परमाणुओं में विघटित हों, तथा जिसके लिये ऊर्जा की अधिक मात्रा में आवश्यकता है। परमाण्विक हाइड्रोजन की प्रक्रियाओं में ऊर्जा इतनी मात्रा में व्यय नहीं होती है।

---

*हाइड्रोजनीकरण प्रक्रियाएँ अभिकारक में अणुओं के साथ हाइड्रोजन के युग्मन पर आधारित होती हैं।

वस्तुतः, सामान्य ताप पर ही परमाण्विक हाइड्रोजन अनेक धात्विक आक्साइडों का अपचयन करती है, सल्फर, नाइट्रोजन तथा फॉस्फोरस के साथ सीधे मिश्रित हो जाती है; और आक्सीजन के साथ मिश्रित होकर हाइड्रोजन परआॅक्साइड बनाती है।

3. **हाइड्रोजन परआॅक्साइड** H_2O_2. हाइड्रोजन परआॅक्साइड वर्णहीन शर्बत जैसा द्रव है जिसका घनत्व 1.45 ग्रा०/सें० मी०^3 है और इसका हिमांक $-0.48°$ सें० है। यह एक अत्यधिक अस्थायी पदार्थ है जो विस्फोट के साथ जल तथा आॅक्सीजन में विघटित हो जाता है, तथा ऊष्मा का अधिक मात्रा में विसर्जन होता है:

$$2H_2O_2\ (\text{द्रव}) = 2H_2O\ (\text{द्रव}) + O_2 + 197.5\ \text{कि० जू०}$$

हाइड्रोजन परआॅक्साइड के जलीय विलयन अधिक स्थायी होते हैं। इन्हें काफी लम्बे समय तक ठंडे स्थान में रखा जा सकता है। परहाइड्रोल – बाजारों में बिकने वाला एक विलयन है जिसमें 30% H_2O_2 होती है। इस उत्पाद तथा हाइड्रोजन परआॅक्साइड के अत्यधिक सान्द्रता वाले विलयनों में स्थायीकारी संकलन होते हैं।

हाइड्रोजन परआॅक्साइड का विघटन उत्प्रेरकों द्वारा त्वरित हो जाता है। यदि, उदाहरणतया, हाइड्रोजन परआॅक्साइड के विलयन में मैंगनीज (IV) डाइआॅक्साइड की थोड़ी-सी मात्रा डाल दी जाये तो एक प्रचंड प्रक्रिया घटती है तथा आॅक्सीजन का विसर्जन होता है। हाइड्रोजन परआॅक्साइड के विघटन को तीव्र करने वाले उत्प्रेरकों में कॉपर, लोह, मैंगनीज तथा इन धातुओं के आयन सम्मिलित हैं। इन धातुओं की अल्पमात्रा भी H_2O_2 का विघटन कर सकती है। हाइड्रीजन परआॅक्साइड का उत्पादन एक मध्यवर्ती के रूप में हाइड्रोजन के दहन में होता है, लेकिन हाइड्रोजन की ज्वाला का ताप उच्च होने के कारण यह शीघ्र ही आॅक्सीजन तथा जल में विघटित हो जाता है। यदि हाइड्रोजन की ज्वाला को बर्फ के टुकड़े पर डाला जाये तो प्राप्त होने वाले जल में हाइड्रोजन परआॅक्साइड की कुछ मात्रा मिलेगी।

परमाण्वीय हाइड्रोजन तथा आॅक्सीजन की क्रिया के फलस्वरूप भी हाइड्रोजन परआॅक्साइड मिलती है।

बृहत् परिमाण में मुख्यतः हाइड्रोजन परआॅक्साइड को वैद्युत्-रासायनिक विधियों द्वारा तैयार किया जाता है। उदाहरणतया, सल्फ्यूरिक अम्ल या अमोनियम हाइड्रोजन के विलयनों का ऐनोडी उपचयन करके प्राप्त होने वाले परसल्फ्यूरिक अम्ल $H_2S_2O_8$ का जलापघटन करके प्राप्त की जाती है (दे० विभाग 18)। निम्न प्रक्रियाएँ घटती हैं:

$$2H_2SO_4 = H_2S_2O_8 + 2H^+ + 2e^-$$

$$H_2S_2H_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O_2$$

हाइड्रोजन परआॅक्साइड में हाइड्रोजन के परमाणु सहसंयोजी आबन्धों द्वारा आक्सीजन के परमाणुओं के साथ जुड़े होते हैं जिनके बीच एक एकल आबन्ध भी होता है।

हाइड्रोजन परऑक्साइड की संरचना निम्न सूत्र द्वारा व्यक्त की जा सकती है: H—O—O—H।

H_2O_2 अणुओं की ध्रुवणा काफी अधिक होती है ($\mu = 2.13$ D) जो उनकी स्थानिक संरचना का परिणाम है (चित्र 2)।

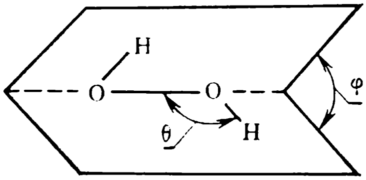
हाइड्रोजन परऑक्साइड अणु में हाइड्रोजन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं के बीच आबन्ध ध्रुवीय होते हैं (सहभाजी इलेक्ट्रान आक्सीजन की ओर विस्थापित होते हैं)। अतएव, ध्रुवीय जल अणुओं के प्रभाव में जलीय विलयन में हाइड्रोजन परऑक्साइड हाइड्रोजन आयन विलग्न कर सकती है, अर्थात् इससें अम्लीय गुण होते हैं। हाइड्रोजन पर ऑक्साइड एक बहुत ही क्षीण डायाबेसी अम्ल होता है ($K_1 = 2.6 \times 10^{-12}$); जलीय विलयन में, यह काफी नगण्य रूप में, आयनों में विघटित हो जाती है:

$$H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + HO_2^-$$

दूसरी अवस्था में इसका वियोजन वस्तुत: नहीं होता:

$$HO_2^- \rightleftarrows H^+ + O_2^{2-}$$

यह जल – यानी ऐसा पदार्थ जो हाइड्रोजन ऑक्साइड की तुलना में हाइड्रोजन आयन बनाकर अधिक मात्रा में वियोजित हो जाता है, की उपस्थिति में दब जाती है। यदि हाइड्रोजन के आयन आबंधित होते हैं तो वियोजन का दूसरा चरण अवश्य ही घटता है (जैसे, जब विलयन में क्षार डाला जाता है)।



चित्र. 2. H_2O_2 अनु की संरचना कोण θ लगभग 100°, पथा कोण φ लगभग 95° है। आबन्धोंकी लम्बाई 0.097 ना० मी० (O–H) और 0.149 ना० मी० (O–O)।

हाइड्रोजन परऑक्साइड कुछ क्षारों के साथ प्रत्यक्ष प्रक्रिया करके लवण बनाती है। उदाहरणतया, जब बेरियम हाइड्रोक्साइड के जलीय विलयन में हाइड्रोजन परआक्साइड डाली जाती है तो हाइड्रोजन परऑक्साइड के बेरियम लवण का अवक्षेपण होता है।

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 = BaO_2 \downarrow + 2H_2O$$

हाइड्रोजन परऑक्साइड के लवण परऑक्साइड कहलाते हैं। ये धनात्मक आवेशित धात्विक आयनों तथा ऋणात्मक आवेशित O_2^{2-} आयनों से बने होते हैं जिनका इलेक्ट्रान बिन्दु सूत्र निम्न है:

$$\left[:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}:\ :\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}:\right]^{2-}$$

हाइड्रोजन परऑक्साइड में ऑक्सीजन की उपचयन सँख्या (–1) है, यानी जल में ऑक्सीजन की उपचयन संख्या (–2) तथा आण्विक ऑक्सीजन की उपचयन संख्या (0) के बीच है। इसी कारणवश्, हाइड्रोजन परऑक्साइड में दोनों उपचायक तथा अपचायक के गुण विद्यमान होते हैं अर्थात् अपचयन-उपचयन द्विविधता है। तथापि इसमें उपचयन गुण अधिक प्रत्यक्ष हैं, क्योंकि

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$$

वैद्युत रासायनिक तंत्र का मानक विभव जिसमें H_2O_2 उपचायक है, 1.776 V के समान होता है, जबकि

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$$

वैद्युत रासायनिक तंत्र का मानक विभव, जिसमें H_2O_2 अपचायक है, 0.682 V के बराबर होता है। अन्य शब्दों में, हाइड्रोजन परआक्साइड उन सभी पदार्थों का उपचयन कर सकती है जिनमें φ° का मान 1.776 V से अधिक नहीं होता, तथा केवल उन्हीं पदार्थों का अपचयन कर सकती है जिनमें φ° का मान 0.682 V से अधिक होता है। भाग 1 (पृ० 338) में तालिका 21 से स्पष्ट है कि प्रथम ग्रुप में पदार्थ कहीं अधिक सँख्या में हैं।

उन प्रक्रियाओं के उदाहरण निम्न हैं जिनमें H_2O_2 उपचायक है पोटैशियम नाइट्राइट का उपचयन :

$$KNO_2 + H_2O_2 = KNO_3 + H_2O$$

तथा पोटैशियम आयोडाइड से ओयोडीन का पृथक्करण :

$$2KI + H_2O_2 = I_2 + 2KOH$$

हाइड्रोजन परआक्साइड की उपचयन क्षमता का एक उदाहरण है: H_2O_2 तथा रजत (I) आक्साइड के बीच प्रक्रिया :

$$Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2$$

तथा अम्लीय माध्यम में H_2O_2 और पोटैशियम परमैंगनेट के बीच प्रक्रिया भी इसका एक अन्य उदाहरण है :

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5O_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

यदि हम हाइड्रोजन परआक्साइड के अपचयम तथा उपचयन के क्रमशः समीकरणों को जोड़ दें, तो हाइड्रोजन परआक्साइड के स्वतःउपचयन तथा स्वतःअपचयन का

समीकरण प्राप्त होगा :

$$\begin{array}{r} H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O \\ + \quad\quad\quad + H_2O_2 = O_2 + 2H^+ + 2e^- \\ \hline 2H_2O_2 = 2H_2O + O_2 \end{array}$$

यह समीकरण ऊपर बतायी गई हाइड्रोजन परऑक्साइड के विघटन का समीकरण है।

हाइड्रोजन परऑक्साइड का उपयोग इसकी उपचयन विशेषता तथा इसके अपचयन के उत्पाद (H_2O) की अहानिकर प्रकृति के साथ सम्बंधित है। इसे कपड़ों तथा फर का विरंजन करने में, औषधि (में 'इसका 3% विलयन विलंक्रमण होता है), कृषि में बीज विवेचन में, तथा अनेक कार्बनिक यौगिकों, पॉलिमरों तथा संरंध्र पदार्थों के निर्माण में प्रयोग किया जाता है। यह राकेट उपकरणों में एक तीव्र उपचायक के रूप में प्रयोग होती है।

हाइड्रोजन परऑक्साइड पुराने तेल चित्रों के पुनःस्थापन करने में प्रयोग किया जाता है जो समय के साथ वायु में विद्यमान हाइड्रोजन सल्फाइड की नगण्य मात्रा के प्रभाव से श्वेत लेड सल्फाइड के श्याम लेड सल्फाइड में रूपांतरित हो जाने से काली हो जाती हैं। जब ऐसी तस्वीरों की हाइड्रोजन परऑक्साइड से धुलाई की जाती है, तो लेड सल्फाइड का श्वेत लेड सल्फेट में उपचयन हो जाता है:

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$$

अध्याय II

हैलोजेन

VII ग्रुप के मुख्य उपग्रुप में फ्लुग्रोरीन (Fluorum) क्लोरीन, (Chlorum), ब्रोमीन (Bromum), ग्रायोडिन (Iodum) ग्रौर ऐस्टैटीन (Astatine) – ये सभी तत्व हैलोजेन कहलाते हैं। यह नाम, जिसका शब्दिक ग्रर्थ है: "लवण बनाने वाला" उन तत्त्वों को दिया गया, जिनमें धातु के साथ प्रक्रिया करके प्रारूपिक लवण बनाने की विशेषता थी, जैसे सोडियम क्लीराइड NaCl।

हैलोजेन परमाणु के संयोजकता इलेक्ट्रानी स्तर में सात इलेक्ट्रान होते हैं – दो s-कक्षकों में तथा पांच p-कक्षकों में (ns^2np^5)। हैलोजेन में इलेक्ट्रान के प्रति काफ़ी ग्रधिक बन्धुता होती है (तालिका 1) – इनके परमाणु सरलता से इलेक्ट्रान को ग्राकृष्ट कर लेते हैं ग्रौर एकल ग्रावेशित ऋणात्मक ग्रायन बनाते हैं, ग्रौर इस प्रकार इसकी इलेक्ट्रानी संरचना प्रासंगिक ग्रादर्श गैस की भाँति हो जाती है (ns^2np^6)। इलेक्ट्रानों को ग्राकृष्ट करने की हैलोजेन की विशेषता उन्हें प्रारूपिक ग्रधातु बनाती है। हैलोजेन के संयोजकता इलेक्ट्रानी स्तर की समानरूपी संरचना उन्हें परस्पर बहुत ही ग्रधिक समान बनाती है जो इनके रासायनिक गुणों, इनके द्वारा बनने वाले यौगिकों के प्रकारों एवं गुणों में व्यक्त होती हैं। लेकिन हैलोजेन के गुणों की तुलना से स्पष्ट होता है कि इनके बीच ग्रसमानता भी काफी है।

तालिका 1 में हैलोजेन परमाणुग्रों तथा उनके द्वारा बनने वाले प्राथमिक पदार्थों के कुछ नियत गुण दिये गए हैं।

F से At तक हैलोजेन परिवार के तत्वों की परमाण्वीय सँख्या में वृद्धि होने से परमाण्वीय ग्रर्धव्यास में वृद्धि हो जाती है, वैद्युत-ऋणात्मकता में कमी, ग्रधातु गुणों में क्षीणता तथा तत्त्वों की उपचयन शक्ति में क्षीणता हो जाती है।

ग्रन्य हैलोजेन के विपरीत, फ्लुग्रोरीन हमेशा ग्रपने यौगिकों में उपचयन ग्रवस्था –1 में होती है क्योंकि इसमें सब तत्त्वों की ग्रपेक्षा वैद्युत् ऋणात्मकता सबसे ग्रधिक होती है। ग्रन्य हैलोजेनों में ग्रनेक उपचयन संख्याएँ होती हैं: –1 से +7 तक।

तालिका 1

हैलोजेन के गुण.

	फ्लुओरीन	क्लोरीन	ब्रोमीन	आयोडीन	ऐस्टैटीन
परमाणु के संयोजकता इलेक्ट्रानी स्तर की आकृति	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$	$6s^2 6p^5$
परमाणु की आयनीकरण ऊर्जा, eV	17.42	12.97	11.84	10.45	~ 9.2
इलेक्ट्रान के प्रति परमाणु की बन्धुता, eV	3.45	3.61	3.37	3.08	~ 2.8
आपेक्षिक वैद्युत-ऋणात्मकता	4.0	3.0	2.8	2.6	~ 2.2
परमाण्वीय अर्ध-व्यास ना० मी०	0.064	0.099	0.114	0.133	...
आयन E^- का अर्ध-व्यास ना० मी०	0.133	0.181	0.196	0.220	0.23
E_2 अणु में अन्तरानाभिकीय दूरी, ना० मी०	0.142	0.199	0.228	0.267	...
25° सें० पर E_2 अणुओं के वियोजन की मानक ऐन्थेल्पी, KJ/mol	159	243	192	151	109
सामान्य स्थिति में भौतिक अवस्था	पीतहरित	हरित-पीली	भूरा-लाल द्रव	बैंगनी-श्याम क्रिस्टल	नीला-श्याम क्रिस्टल
गलनाँक, °सें०	— 219.6	— 101.0	— 7.3	113.6	227
क्वथनांक, °सें०	— 188.1	— 34.1	59.2	185.5	317
E_2 अणुओं के तापीय वियोजन की डिग्री :					
1000 K पर	0.043	0.00035	0.0023	0.28	
2000 K पर	0.99	0.37	0.72	0.89	

यहाँ तथा आगे E प्रतीक द्वारा विचाराधीन परमाणु व्यक्त किया गया है।

कई ऑक्साइडों के अपवाद से जिनका वर्णन बाद में किया जाएगा, सभी हैलोजेन यौगिकों की उपचयन सँख्या विषम होती है। इस नियमतता का कारण Cl, Br, I तथा At परमाणुओं में d-उपस्तर में युग्मित इलेक्ट्रानों के क्रमागत उत्तेजन की सम्भावना है, जिसके फलस्वरूप सहसंयोजी आबन्धों के बनाने में भाग लेने वाले इलेक्ट्रानों की सँख्या में 3,5 व 7 तक वृद्धि होती है (दे० भाग 1 में पृ० 149 पर डायाग्राम)।

4. प्राप्ति. भौतिक गुण. अपनी अधिक रासायनिक सक्रियता के कारण हैलोजेन प्रकृति में केवल आबंधी अवस्था में ही, मुख्यतः हाइड्रोजन हैलाइडों के लवण के रूप में, पाये जाते हैं।

प्रकृति में फ्लुओरीन प्रायः एक खनिज फ्लुओर-स्पार CaF_2 के रूप में मिलता है जिसका नाम इस तथ्य पर आधारित है कि इसे लोह-अयस्क में मिलाने से लोह प्रगलन में निम्न-गलन धातुमल तैयार हो जाता है (लैटिन भाषा में fleure का अर्थ है "प्रवाह करना")। फ्लुओरीन खनिजों – क्रायोलाइट Na_2AlF_6 और फ्लुओरोएपाटाइट $(Ca_5F(PO_4)_3$ – में भी मिलती है।

क्लोरीन का सर्वाधिक महत्वपूर्ण प्राकृतिक यौगिक सोडियम क्लोराइड (साधारण लवण) NaCl है जो अन्य क्लोरीन यौगिकों को बनाने के लिये मुख्य प्रारम्भिक पदार्थ है। अधिकांश सोडियम क्लोराइड प्रकृति में समुद्र तथा महासागरों के जल में पाया जाता है। कई झीलों के जल में भी सोडियम क्लोराइड की काफ़ी अधिक मात्रा होती है। इसके उदाहरण हैं सोवियत संघ में झील एल्टन तथा वास्कुनचाक झील। सोडियम क्लोराइड ठोस अवस्था में भी मिलता है, जो भू-पर्पटी में कई स्थानों पर खनिज नमक की मोटी परत बनाता है। प्रकृति में अन्य क्लोरीन यौगिक भी पाये जाते हैं, जैसे पोटैशियम क्लोराइड जो खनिजों – कार्नेलाइट $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ तथा सिल्वाइट KCl – के रूप में मिलता है।

लगभग 0.6 म० पा० दाब पर क्लोरीन सामान्य ताप के एक द्रव में रूपांतरित हो जाती है। प्रायः द्रवित क्लोरीन को रखने व एक स्थान से दूसरे स्थान पर ले जाने के लिये स्टील के ड्रम या टैंक प्रयोग किये जाते हैं।

क्लोरीन की भाँति, ब्रोमीन मुख्यतः पोटैशियम, सोडियम, तथा मैग्नीशियम लवणों के रूप में मिलती है। धात्विक ब्रोमाइड समुद्री जल, कुछ झीलों के जल तथा भूमिगत लवणजल में मिलती है। सोवियत संघ में भूमिगत कूप जल में ब्रोमीन की औद्योगिक महत्व वाली मात्रा 170 से 700 मि० ग्रा०/लीटर तक मिलती है।

समुद्री जल में आयोडिन यौगिक भी होते हैं, लेकिन इनकी मात्रा इतनी कम होती है कि जल में से उन्हें निकालना बहुत ही कठिन होता है। कुछ समुद्री शैवाल होते हैं जो अपने ऊतकों में आयोडिन एकत्रित कर लेते हैं। इन शैवालों की भस्म आयोडिन के निर्माण का प्राथमिक पदार्थ है। भूमिगत जल कूपों में आयोडिन की काफी मात्रा मिलती है (10 से 50 मि० ग्रा० प्रति लीटर)। आयोडिन पोटैशियम

लवणों के रूप में भी पायी जाती है – चीली तथा बोलीविया में आयोडिन सोडियम नाइट्रेट के निक्षेपों के साथ पोटैशियम लवणों – आयोडेट KIO_3 तथा परआयोडेट KIO_4 – के रूप में भी मिलती है।

सामान्य ताप पर आयोडिन बैंगनी-काले रंग के क्रिस्टलों, जिनकी थोड़ी-सी द्युति भी होती है, के रूप में होती है। वायुमंडलीय दाव पर गर्म करने से इसका ऊर्ध्वपातन हो जाता है और यह बैंगनी वाष्प में रूपांतरित हो जाती है। आयोडिन की वाष्प ठंडा किये जाने पर द्रव अवस्था में प्रवेश किये बिना ही क्रिस्टल बन जाती है। इस तथ्य का उपयोग अवाष्पशील अधिमिश्रणों से आयोडिन का शुद्धिकरण करने के लिये किया जाता है।

सबसे भारी हैलोजेन – ऐस्टैटीन – वस्तुतः प्रकृति में नहीं मिलती। इसे कृत्रिम रूप से की गयी नाभिकीय अभिक्रिया द्वारा प्राप्त किया जाता है। ऐस्टैटीन का सबसे दीर्घ आयु वाले समस्थानिक ^{210}At की अर्ध-आयु केवल 8.3 घंटे होती है। ऐस्टैटीन की नगण्य मात्रा यूरेनियम तथा थोरीयम के प्राकृतिक क्षय के उत्पादों में विद्यमान होती है।

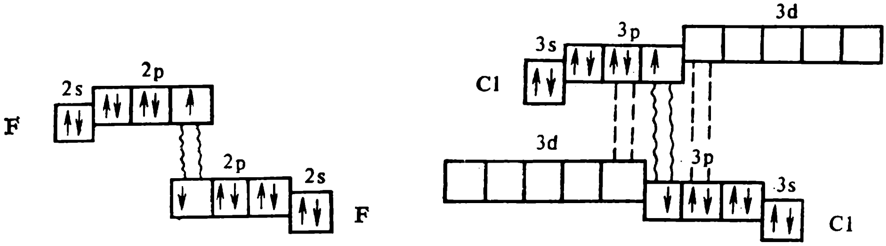
सभी हैलोजेन में तीव्र गंध होती है। इनकी गंध की थोड़ी-सी मात्रा का भी निश्वास लेने से श्वसन पथ में उत्तेजन और श्लेष्मल झिल्ली का शोथ होता है। हैलोजेन की अधिक मात्रा काफ़ी अधिक विषाक्तन कर देती है।

हैलोजेन परमाणुओं द्वारा बने प्राथमिक पदार्थों के अणु द्विपरमाणुक होते हैं। F, Cl, Br, I तथा At श्रेणी में परमाण्वीय अर्धव्यास में वृद्धि हो जाने से अणुओं की ध्रुवणा में भी वृद्धि हो जाती है। इसके परिणामस्वरूप अन्तराआण्विक प्रकीर्णन पारस्परिक क्रिया बढ़ जाती है जिससे हैलोजेन के गलनांक एवं क्वथनांक में वृद्धि हो जाती है।

Cl_2–Br_2–I_2 श्रेणी में अणु में परमाणुओं के बीच आबन्धी प्राबल्य धीरे-धीरे क्षीण होता जाता है, जो E_2 अणुओं के परमाणुओं में वियोजन की एन्थैलपी के कम हो जाने में परावर्तित होता है (तालिका 1)। इसका कारण निम्न है। अन्योन्यक्रिया परमाणुओं के संयोजी इलेक्ट्रानी अभ्रों के आकारों में वृद्धि होने से उनका अध्यारोपण कम हो जाता है, और अध्यारोपण का क्षेत्र परमाणु नाभिकों से अधिक दूर होता जाता है। अतः, क्लोरीन से ब्रोमीन एवं आयोडिन पर आते समय इलेक्ट्रानी अभ्रों के अध्यारोपण के क्षेत्र की ओर हैलोजेन के परमाणु नाभिकों का आकर्षण कम हो जाता है। इसके अतिरिक्त, नाभिक पर आवरण बनाने वाली मध्यवर्ती इलेक्ट्रानी परतों की सँख्या Cl-Br-I श्रेणी में बढ़ती है जिसके कारणवश् अध्यारोपण क्षेत्र के साथ परमाण्वीय नाभिक की अन्योन्यक्रिया क्षीण हो जाती है।

हैलोजेन अणुओं में आबन्धी बल क्षीण हो जाने से उनका ऊष्मा प्रतिरोध कम हो जाता है। तालिका 1 के आँकड़ों से स्पष्ट है कि समान ताप पर अणुओं के तापीय वियोजन में वृद्धि Cl_2–Br_2–I_2 क्रम में होती है। लेकिन इन्ही आंकड़ों से सिद्ध होता

है कि फ्लुओरीन सामान्य नियमितता प्रदर्शित नहीं करती: क्लोरीन की तुलना में इसके अणुओं के परमाणुओं के बीच आबन्धी बल कम होता है तथा अणुओं के तापीय वियोजन की मात्रा अधिक होती है। फ्लुओरीन के इन असंगत गुणों का कारण इसके परमाणु के संयोजी इलेक्ट्रानी स्तर में d-उपस्तर की अनुपस्थिति है। क्लोरीन तथा अन्य हैलोजेनों के अणु में स्वतंत्र d-कक्षक होते हैं, और इसीलिये आबन्ध को प्रबल बनाने वाली अतिरिक्त दाता-ग्राही अन्योन्यक्रिया परमाणुओं के बीच घटती है। यह निम्न आरेख में दिखाया गया है:



हैलोजेन जल में अपेक्षाकृत कम विलीन होती हैं। सामान्य ताप पर जल के एक आयतन में क्लोरीन के लगभग 2.5 आयतन विलीन होते हैं। इस विलयन को क्लोरीन जल कहते हैं। 0° सें० पर शीतित जल में से क्लोरीन गुज़ारने के फलस्वरूप विलयन में से जालकित यौगिक $Cl_2 \cdot 8H_2O$ के हरित-पीत क्रिस्टल अवक्षेपित होते हैं।

20° सें० पर ब्रोमीन की विलेयता लगभग 3.5 ग्रा० प्रति 100 ग्रा० जल है, तथा आयोडिन की विलेयता केवल 0.02 ग्रा० है।

फ्लुओरीन जल में विलीन नहीं हो सकती, चूँकि यह जल का वियोजन शीघ्रता से कर देती है:

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2 \uparrow$$

ब्रोमीन तथा आयोडिन जल की अपेक्षा कार्बनिक विलायकों में अधिक सरलता से विलीन हो जाते हैं; जैसे कार्बन डाइसल्फाइड, ऐथिल ऐल्कोहॉल, डाइऐथिल ईथर, क्लोरोफॉर्म तथा बेंज़ीन।* जलीय विलयनों से ब्रोमीन एवं आयोडिन प्राप्त करने के लिये इसका उपयोग किया जाता है। यदि, उदाहरणतया, आयोडिन के जलीय विलयन में कार्बन डाइसल्फाइड, (जो जल में अमिश्रणीय है), –की थोड़ी-सी मात्रा डाल कर हिलाया जाये, तो वस्तुतः सम्पूर्ण आयोडिन जल से कार्बन डाइसल्फाइड में प्रवेश कर जाएगी और इसे नील लोहित कर देगी।

---

*कार्बनिक विलायकों के साथ फ्लुओरीन एवं क्लोरीन काफी तीव्रता से अभिक्रिया करती हैं।

5. **रासायनिक गुण**. स्वतंत्र हैलोजेन अत्यधिक उच्च रासायनिक सक्रियता प्रदर्शित करते हैं। ये वस्तुतः सभी प्राथमिक पदार्थों के साथ अभिक्रिया करते हैं। ये धातुओं के साथ विशेषतः तीव्रता से युग्मित हो जाते हैं तथा ऊष्मा को अधिक मात्रा में उत्सर्जित करते हैं। उदाहरणतया, क्लोरीन के माध्यम में गलित धात्विक सोडियम अंधकर क्षण-दीप्ति के साथ ज्वलित होता है, और पात्र की दीवारों पर श्वेत सोडियम क्लोराइड का निक्षेप बन जाता है :

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl$$

क्लोरीन में कॉपर, लोह, टिन तथा कई अन्य धातु ज्वलित होते हैं और सदृश लवण बनाते हैं। ब्रोमीन एवं आयोडिन धातुओं के साथ समान रूप में अभिक्रिया करती हैं। इन सभी स्थितियों में, धात्विक परमाणु इलेक्ट्रानों का त्याग करते हैं, यानी उपचयित हो जाते हैं, और हैलोजेन परमाणु इलेक्ट्रान आकृष्ट करते हैं, यानी अपचयित हो जाते हैं। इलेक्ट्रान आकृष्ट करने की योग्यता, जो हैलोजेन परमाणुओं में एकदम स्पष्ट है, इनका विशिष्ट रासायनिक गुण है। अतएव, हैलोजेन बहुत अधिक तीव्र उपचायक होते हैं।

मिश्रित पदार्थों के साथ अभिक्रिया के समय भी हैलोजेन के उपचयन गुण प्रदर्शित होते हैं। हम यहाँ कुछ उदाहरणों पर गौर देगें।

1. लोह (II) क्लोराइड के विलयन में से क्लोरीन गुज़ारने पर प्रथम लोह (III) क्लोराइड में उपचयित हो जाती है, तथा विलयन का वर्ण पीत-हरित से पीत हो जाता है :

$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$$

2. यदि आयोडिन के पीत जलीय विलयन में हाइड्रोजन सल्फाइड जल (H_2S का जलीय विलयन) डाला जाये तो द्रव का वर्ण लुप्त हो जाता है और सल्फर के अवक्षेपण के फलस्वरूप यह आविल हो जाता है :

$$H_2S + I_2 = S\downarrow + 2HI$$

3. जब सोडियम सल्फाइड Na_2SO_3 के विलयन में ब्रोमीन का जलीय विलयन मिलाया जाता है तो ब्रोमीन द्वारा सल्फाइट सोडियम सल्फेट में उपचयित हो जाता है तथा विलयन का वर्ण लुप्त हो जाता है और यह उपचयित होकर वर्णहीन हाइड्रोजन ब्रोमाइड में रूपांतरित हो जाता है। जल अणुओं के भाग लिये जाने से अभिक्रिया चालू रहती है तथा यह निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त की गई है :

$$Na_2SO_3 + Br_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HBr$$

कुल आयनी समीकरण निम्न है :

$$SO_3^{2-} + Br_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2H^+ + 2Br^-$$

फ्लुओरीन की रासायनिक सक्रियता अत्यधिक उच्च है। जैसा कि अकादमीशियन अलेक्सान्द्र फेर्समान ने उपयुक्त ही कहा है कि यह "सार्व-संक्षारणीय" है। क्षारीय धातु, लेड, और लोह फ्लुओरीन माध्यम में सामान्य ताप पर ज्वलित हो उठते हैं। कुछ शीत धातुओं (Cu, Ni) पर फ्लुओरीन अभिक्रिया नहीं करती, क्योंकि उनकी सतह पर एक रक्षी फ्लुओराइड परत बन जाती है। गर्म किये जाने पर फ्लुओरीन स्वर्ण और प्लैटिनम सहित सभी धातुओं के साथ अभिक्रिया करती है।

शीत अवस्था में अनेक अधातुओं (हाइड्रोजन, आयोडिन, ब्रोमीन, सल्फर, फास्फोरस, आर्सेनिक, ऐंटीमनी, कार्बन, सिलीकेन, बोरोन) के साथ फ्लुओरीन अभिक्रिया करती है। ये अभिक्रियाएँ या तो विस्फोट करती है, या ज्वाला बनाती है:

$$H_2 + F_2 = 2HF \qquad + 541.4 \text{ कि० जू०}$$

$$Si + 2F_2 = SiF_4 \qquad + 1615 \text{ कि० जू०}$$

$$S + 3F_2 = SF_6 \qquad + 1207 \text{ कि० जू०}$$

गर्म किये जाने पर क्लोरीन, क्रिप्टॉन और ज़ीनॉन फ्लुओरीन के साथ युग्मित हो जाती हैं, जैसे:

$$Xe + F_2 = XeF_2 \qquad + 176 \text{ कि० जू०}$$

केवल ऑक्सीजन, नाइट्रोजन तथा कार्बन (हीरक के रूप में) के साथ फ्लुओरीन प्रत्यक्ष अभिक्रिया नहीं करती है।

मिश्रित पदार्थों के साथ फ्लुओरीन बहुत ही तीव्रता से अभिक्रिया करती है।

इसके माध्यम में ऐसे स्थायी पदार्थ जैसे काँच (कांच-ऊर्ण के रूप में) तथा जलीय वाष्प ज्वलित हो जाते हैं:

$$SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2 \qquad + 657 \text{ कि० जू०}$$

$$2H_2O + 2F_2 = 4HF + O_2 \qquad + 598 \text{ कि० जू०}$$

यहाँ यह तथ्य कि ऑक्सीजन दहन का एक उत्पाद है, रूचिपूर्ण है।

स्वतंत्र क्लोरीन भी बहुत अधिक रासायनिक सक्रियता प्रदर्शित करती है, हालाँकि यह सक्रिया फ्लुओरीन की तुलना में बहुत ही कम होती है। ऑक्सीजन, नाइट्रोजन तथा आदर्श गैसों के अतिरिक्त यह सभी प्राथमिक पदार्थों के साथ अभिक्रिया करती है। फॉस्फोरस, आर्सेनिक, ऐंटीमनी तथा सिलीकेन क्लोरीन के साथ निम्न ताप पर भी अभिक्रिया करते हैं और ऊष्मा का बहुत अधिक मात्रा में उत्सर्जन करते हैं। सोडियम, पोटैशियम और मैग्नीशियम जैसे सक्रिय धातुओं के साथ क्लोरीन काफी तीव्रता से अभिक्रिया करती है।

सामान्य ताप पर प्रकाश की अनुपस्थिति में हाइड्रोजन के साथ क्लोरीन वस्तुत. अभिक्रिया नहीं करती, लेकिन गर्म किये जाने पर या तीव्र सूर्य-प्रकाश में अभिक्रिया शृंखला यांत्रिकी के अनुसार विस्फोट के साथ घटती है (दे० भाग 1, विभाग 62)।

यद्यपि क्लोरीन की तुलना में ब्रोमीन एवं आयोडिन की रासायनिक सक्रियता कम होती है, तथापि यह काफ़ी अधिक होती है। सामान्य अवस्थाओं में ये अनेक धातुओं एवं अधातुओं (उदाहरणतया, फास्फोरस) के साथ अभिक्रिया करती हैं। सक्रियता के आधार पर ब्रोमीन क्लोरीन से केवल मामूली-सी निम्न है लेकिन आयोडिन इससे काफ़ी भिन्न है।

हाइड्रोजन के साथ ब्रोमीन केवल गर्म किये जाने पर ही अभिक्रिया करती है। आयोडिन और हाइड्रोजन की अभिक्रिया केवल काफी अधिक गर्म किये जाने पर होती है। इसे अंत तक गर्म नहीं करना चाहिये क्योंकि उत्क्रमणीय अभिक्रिया – हाइड्रोजन आयोडाइड का वियोजन – आरम्भ हो जाता है:

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI \qquad - 53.1 \text{ कि० जू०}$$

हैलोजेनों के रासायनिक गुणों की तुलना से स्पष्ट है कि इनकी उपचयन सक्रियता क्रमागत रूप से फ्लुओरीन से ऐस्टैटीन की दिशा में कम हो जाती है। इस प्रभाव के कारण प्राथमिक पदार्थों के रूप में हल्के हैलोजेन भारी हैलोजेनों के हैलाइड आयनों का उपचयन करने में सफल हो जाते हैं और भारी हैलोजेन हल्के हैलोजेनों के ऑक्सीजन यौगिकों का उपचयन करने में सफल हो जाते हैं:

$$F_2 + 2Cl^- \rightarrow 2F^- + Cl_2$$

$$Cl_2 + 2Br^- \rightarrow 2Cl^- + Br_2$$

$$Br_2 + 2I^- \rightarrow 2Br^- + I_2$$

$$I_2 + 2ClO_3^- \rightarrow 2IO_3^- + Cl_2$$

यद्यपि क्लोरीन की तुलना में फ्लुओरीन की इलेक्ट्रॉन के प्रति बंधुता ऊर्जा निम्न होती है (दे० तालिका 1), तथापि यह सभी हैलोजनों में सर्वाधिक प्रबल उपचायक है। गैसीय क्लोरीन या फ्लुओरीन का ऋणात्मक आवेशित आयनों में रूपांतरण को दो स्तरों में घटने वाली प्रक्रिया माना जा सकता है – अणुओं का पृथक-पृथक परमाणुओं में वियोजन –

$$\frac{1}{2} E_2 \rightarrow E$$

तथा प्राप्त होने वाले स्वतंत्र हैलोजेन परमाणु के साथ इलेक्ट्रान का संगलन:

$$E + e^- \rightarrow E^-$$

प्रक्रिया के प्रथम स्तर में अणु में हैलोजेन परमाणुओं के बीच आबन्धों को भंग करने के लिये ऊर्जा की आवश्यकता होती है; इस ऊर्जा को हैलोजेन अणुओं के वियोजन की ऐन्थैल्पी द्वारा मापा जा सकता है। क्लोरीन के लिये, जो अधिक स्थायी अणुओं से बनी हुई होती है, प्रति मोल हैलोजेन परमाणुओं की वियोजन ऐन्थैल्पी (121.5 कि० जू०/मोल०) फ्लुओरीन की तुलना में (79.5 कि० जू०/मोल०) काफी अधिक होती है।

प्रक्रिया का दूसरा स्तर ऊर्जा का उत्सर्जन है (इलेक्ट्रान के साथ सजातीयता); यहाँ फ्लुओरीन की तुलना में (332.7 कि० जू०/मोल०) क्लोरीन की (348.7 कि० ज०/मोल०) ऊर्जा वृद्धि कुछ अधिक है।

सरल परिकलनों से स्पष्ट है कि इस प्रक्रिया में क्लोरीन (227.2 कि० जू०/मोल०) की तुलना में फ्लुओरीन (253.7 कि० जू०/मोल० की) ऊर्जा की कुल वृद्धि अधिक है। इस तथ्य से सिद्ध होता है कि फ्लुओरीन एक तीव्र उपचायक है।

यदि प्रतिक्रिया जलीय विलयन में होती है, तो हैलाइड आयनों की जलयोजन ऊर्जा को भी ध्यान में रखना चाहिये; जब आयनी अर्धव्यास छोटा होता है तो समान आयनी आवेश के साथ यह अधिक होती है। अतएव, क्लोराइड आयन Cl^- के जलयोजन की तुलना में फ्लुओराइड आयन F^- के जलयोजन में अधिक ऊर्जा बनती है, ताकि जलीय विलयन में भी क्लोरीन की अपेक्षा फ्लुओरीन अधिक तीव्र उपचायक होगी।

समान परिकलनों से स्पष्ट है कि क्लोरीन से ब्रोमीन तथा आयोडीन में रूपांतरण में जलीय विलयनों में घटने वाली उपचयन प्रक्रियाओं में जिनमें हैलोजेन भी भाग लेते हैं; ऊर्जा वृद्धि में कमी हो जाती है। यही कारण है कि प्रत्येक हैलोजेन में भारी हैलोजेन, जिनके उपचयन की अवस्था -1 है, को यौगिकों के विलयनों से प्रतिस्थापित करने की विशेषता होती है।

6. **बनाने की विधि तवा उपयोग.** प्राकृतिक यौगिकों में हैलोजेन (विरल उपवाद के साथ) ऋणात्मक आवेशित आयनों के रूप में विद्यमान होते हैं। इसी कारणवश् स्वतंत्र हैलोजेन को बनाने की लगभग सभी विधियाँ उनके आयनों का उपचयन करना है। यह या तो उपचायकों की मदद से अथवा वैद्युत धारा के द्वारा किया जा सकता है।

फ्लुओरीन अपनी उच्च वैद्युत् ऋणात्मकता के कारण केवल विद्युत्-अपघटन के द्वारा ही अपने यौगिकों से पृथक् हो सकती है। विद्युत्धारा की मदद से निर्जलीय तरल हाइड्रोजन फ्लुओराइड तथा KF के मिश्रण को वियोजित करके सन् 1886 में इसे सर्वप्रथम प्राप्त किया गया। आजकल फ्लुओरीन के औद्योगिक उत्पादन के लिये इस विधि को प्रयोग किया जाता है। $KF + 2HF$ संरचना वाले गलित (गलनांक 70° सें०) का विद्युत-अपघटन किया जाता है। अन्तिम को निकैल पात्र में चालित किया जाता

है जो कैथोड होता है, तथा कार्बन ऐनोड होता है। एक झिल्ली द्वारा कैथोड तथा ऐनोड अवकाशों को पृथक् किया जाता है ताकि विद्युत्-अपघटन के पदार्थों – हाइड्रोजन एवं फ्लुओरीन – के मिलने से कोई विस्फोट न हो।

आजकल क्लोरीन का अधिक मात्रा में उत्पादन सोडियम या पोटैशियम क्लोराइड के जलीय विलयनों के विद्युत्-अपघटन द्वारा किया जाता है। क्लोरीन ऐनोड पर उत्सर्जित हो जाती है, तथा सोडियम अथवा पोटैशियम हाइड्रोक्साइड (प्रयोग किये गये लवण के आधार पर) कैथोड पर एकत्रित हो जाती है (दे० विभाग 83)।

प्रयोगशालाओं में क्लोरीन को प्राप्त करने के लिये हाइड्रोजन क्लोराइड के साथ अनेक उपचायकों की प्रक्रिया की जाती है। उदाहरणतया, हम अपने पाठकों को स्मरण करा दें कि विद्यालय में क्लोरीन को प्राप्त करने की प्रयोगशाला विधि में मैंगनीज डाइआक्साइड तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की प्रक्रिया की जाती थी :

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

इस प्रक्रिया को निम्न कुल आयनी समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है :

$$MnO_2 + 2Cl^- + 4H^+ = Mn^{2+} + Cl_2 + 2H_2O$$

जिससे स्पष्ट है कि क्लोराइड आयनों Cl^- का क्लोरीन परमाणुओं में (जो बाद में क्लोरीन अणु बनाते हैं) उपचयन हो जाता है। क्लोरीन का सर्वप्रथम उत्पादन 1774 में इस प्रतिक्रिया के द्वारा एक स्वीडीश रसायनज्ञ ने किया था।

समान रूप में क्लोरीन हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से भी प्राप्त की जा सकती है यदि इसकी प्रतिक्रिया ऐसे उपचायकों, जैसे PbO_2, $KClO_3$ और $KMnO_4$ द्वारा की जाये।

सामान्य अवस्थाओं में ऑक्सीजन हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ किसी पर्याप्त मात्रा में प्रतिक्रिया नहीं करती। लेकिन यदि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल तथा ऑक्सीजन को ऐसी नलिका में से गुज़ारा जाये जो 400° सें० पर गर्म की गई हो तथा जिसमें झाँवा के टुकड़े हो और इन टुकड़ों पर कॉपर (II) क्लोराइड $CuCl_2$ को उपचायक के रूप में विस्तारित किया गया हो, तो आक्सीजन द्वारा हाइड्रोजन क्लोराइड का उपचयन हो जाएगा :

$$4HCl + O_2 \rightleftarrows 2Cl_2 + 2H_2O$$

तथा क्लोरीन का उत्पादन 80% तक पहुँच जाएगा। इस प्रतिक्रिया का प्रयोग आरम्भ में क्लोरीन के औद्योगिक उत्पादन के लिये किया जाता था।

इसी प्रकार HBr तथा HI का उपचायकों की मदद से उपचयन करके ब्रोमीन एवं आयोडीन को तैयार किया जा सकता है। इनका व्यावसायिक स्तर पर उत्पादन ब्रोमाइडों तथा आयडायडों से उनके विलयनों पर क्लोरीन की क्रिया करके किया जाता

हैं। अतः, ब्रोमीन तथा आयोडीन का उत्पादन भी उनके आयनों के उपचयन पर आधारित होता है, जिसमें क्लोरीन उपचायक की भूमिका निभाती है।

सोवियत संघ में, मुख्यतः ब्रोमीन भूमिगत कूप जलों से निकाती जाती है तथा इसी प्रकार कुछ लवणीय झीलों के "लवणजलों" (संतृप्त विलयन) से भी निकाली जाती हैं।

सोवियत संघ में आयोडीन मुख्यतः भूमिगत कूप जलों से प्राप्त की जाती है।

हैलोजेन, विशेषकर क्लोरीन, का रासायनिक उद्योग में काफी विस्तृत उपयोग है।

फ्लुओरीन का उपयोग कुछ बहुमूल्यवान हाइड्रोकार्बन फ्लुओरीन व्युत्पन्नों को बनाने में किया जाता है जिनमें अद्वितीय गुण होते हैं, उदाहरणतया, ऐसे स्नेहक जो अधिक उच्च ताप भी सहन कर सकें; प्लास्टिक, जो रासायनिक अभिकारकों के प्रति स्थायी रहे (टेफ्लॉन – पॉलीटेट्राफ्लुओरोएथाइलीन); मशीनों को प्रशीतन करने के लिये आवश्यक द्रव (फ्रेऑन), इत्यादि।

क्लोरीन को अनेक अकार्बनिक तथा कार्बनिक यौगिकों के उत्पादन के लिये भी प्रयोग किया जाता है। इसका उपयोग हाइड्रोजन क्लोराइड, क्लोरीनित चूना, हाइपोक्लोराइड, क्लोरेट, इत्यादि, को बनाने में किया जाता है। क्लोरीन की अधिक मात्रा का उपयोग कपड़े के विरंजन तथा कागज बनाने के लिये आवश्यक लुगदी के विरंजन में किया जाता है। इसी प्रकार पेयजल के अनुर्वरीकरण तथा वाहित मल के विसंक्रमण के लिये भी क्लोरीन को उपयोग किया जाता है। अलौहधातुकर्म में, अयस्क के क्लोरीनीकरण के लिये, जो कुछ धातुओं को बनाने के लिये एक अवस्था है, इसे प्रयुक्त किया जाता है।

गत वर्षों में अनेक क्लोरीनित कार्बनिक उत्पादों का महत्व काफी बढ़ गया है। क्लोरीन सहित कार्बनिक विलायक, उदाहरणतया, डाइक्लोरोएथेन तथा कार्बन टैट्राक्लोराइड वसा तथा वसारिक्त धातुओं के निष्कर्षण में प्रयोग किये जाते हैं। कुछ क्लोरीनमय कार्बनिक उत्पाद कृषि पीड़कों के विनाश में लाभकारी सिद्ध हुये हैं। ऐसे अन्य उत्पादों का उपयोग अनेक प्लास्टिक, कृत्रिम रेशे, कृत्रिम रबड़, तथा चर्म प्रतिस्थापक (पेवोनोल) के उत्पादन के आधार के रूप में किया जाता है। इंजीनियरिंग का विकास क्लोरीन-युक्त कार्बनिक उत्पादों के उपयोग के प्रचलन के साथ-साथ होता है। इसके परिणामस्वरूप क्लोरीन के उत्पादन में लगातार वृद्धि हो रही है।

राष्ट्रीय अर्थ-व्यवस्था की अनेक शाखाओं में क्लोरीन का विस्तृत उपयोग तथा इसके उत्पादन एवं उपयोग का विस्तृत क्षेत्र क्लोरीन को रासायनिक उद्योग के सर्वाधिक महत्वपूर्ण उत्पादों जैसे, सल्फ्यूरिक अम्ल, अमोनिया तथा सोडा की श्रेणी में ले आते हैं।

ब्रोमीन का उपयोग अनेक प्रकार की औषधियों, कुछ रंजकों, तथा सिल्वर ब्रोमाइडों, जो फोटोग्राफी पदार्थों के उत्पादन में प्रयुक्त की जाती है, को बनाने में किया जाता है।

तालिका 2

हाइड्रोजन हैलाइडों के कुछ नियत गुण

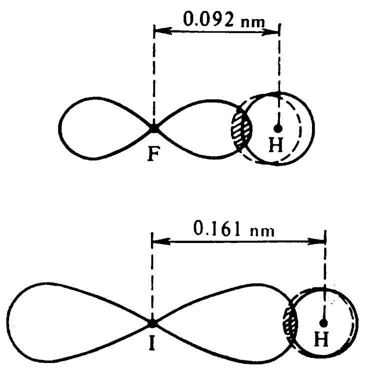
	HF	HCl	HBr	HI
25° सें० पर निमार्ण की मानक गिब्ज़ ऊर्जा, KJ/mol	—272.8	—95.2	—53.3	+1.8
25° सें० पर निमार्ण की मानक ऐन्थैल्पी	—270.7	—92.3	—36.3	+26.6
25° सें० पर परमाणुओं में वियोजन की मानक ऐन्थेल्पी, KI/mol	565.7	431.6	364.0	298.3
अणुओं में अन्तरानाभिकीय दूरी, ना० मी०	0.092	0.127	0.141	0.161
अणु का द्वि-ध्रुव आघूर्ण, D	1.91	1.03	0.79	0.42
गलनाँक, ०सें०	—83.4	—114.2	—86.9	—50.8
क्वथनांक, सें०	19.5	—85.1	—66.8	—35.4
10 सें० पर जल में विलेयता, mol/l*	असीमित	14	15	12
तापीय वियोजन की डिग्री :				
300° सें० पर	—	3×10^{-9}	3×10^{-5}	0.19
1000° सें० पर	—	1.4×10^{-4}	0.005	0.33

* ये आंकड़े द्रवित HF, तथा गैसीय HCl, HBr एवं HI के लिए हैं जिनका आंशिक दाब मानक वायुमंडलीय दाब के समान है।

ग्रौषधियों में ग्रायोडीन का उपयोग ग्रायोडीन के टिंक्चर के रूप में किया जाता है (एथिल ऐल्कोहॉल में ग्रायेडीन का 10% विलयन) जो एक ग्रतिउत्तम प्रतिरोधी तथा हीमोस्टेटिक कारक होता है। ग्रायोडीन ग्रनेक ग्रौषध पदार्थों की सरचना में सम्मिलित होती है।

7. हाइड्रोजन हैलाइड. हैलोजेन यौगिकों के बीच हाइड्रोजन हैलाइड तथा इसके लवण सर्वाधिक महत्वपूर्ण हैं।

हाइड्रोजन हैलाइड के ग्रणुग्रों के ध्रुवीय सहसंयोजी ग्राबन्ध होते हैं: साझी इलेक्ट्रानी युगल हैलोजेन परमाणु की ग्रोर विस्थापित होता है जिसकी विद्युत्-ऋणात्मकता उच्चतर होती है। हाइड्रोजन हैलाइड के कुछ नियत गुण तालिका 2 में दिये गये हैं।



चित्र. 3. HF तथा HI ग्रणुग्रों के निमार्ण में इलेक्ट्रानी ग्रभ्रों का ग्रध्यारोपणा डैश रेखा सप्रतिबन्ध रूपसे हैलोजेन परमाणु की ग्रोर हाइड्रोजन परमाणु के इलेक्ट्रानी ग्रभ्र का विस्थापन दिखा रही है।

हाइड्रोजन हैलाइड ग्रणुग्रों में रासायनिक ग्राबन्धों की दृढ़ता HF–HCl–HBr–HI श्रेणी में निरंतर कम होती रहती है। यह ग्रणुग्रों के परमाणुग्रों में वियोजन की ऐन्थैल्पी में होने वाले परिवर्तन में व्यक्त होती है (तालिका 2)। यहाँ ग्राबन्ध के क्षीण होने का वही कारण है जो स्वतंत्र हैलोजेन ग्रणुग्रों के स्थायित्व की तुलना में देखा गया था (पृ० 25)। जैसा कि चित्र 1 से स्पष्ट होता है, उदाहरणतया, HF से HI की ग्रोर जाते हुये हाइड्रोजन तथा हैलोजेन परमाणुग्रों में इलेक्ट्रानी ग्रभ्रों के ग्रतिव्यापन की डिग्री कम हो जाती है, हालाँकि ग्रतिव्यापन क्षेत्र हैलोजेन परमाणु नाभिक से काफी दूर स्थित होता है ग्रौर मध्यवर्ती इलैक्ट्रानी स्तरों की बढ़ती हुई सँख्या से इसका तीव्रतापूर्वक ग्रावरण होता रहता है। इसके ग्रतिरिक्त, F–Cl–Br–I श्रेणी में हैलोजेन परमाणु की इलेक्ट्रानीऋणात्मकता कम हो जाती है। इसी कारणवश, HF ग्रणु में हाइड्रोजन परमाणु का इलेक्ट्रानी ग्रभ्र यथासम्भव ग्रधिकतम हैलोजेन परमाणु की ग्रोर विस्थापित हो जाता है, तथा HCl, HBr तथा HI ग्रणुग्रों में कम से कम विस्थापित होता है। इसी कारणवश्, पारस्परिक प्रक्रिया कर रहे इलेक्ट्रानी ग्रभ्रों का ग्रतिव्यापन होता है, ग्रौर ग्रतएव, परमाणुग्रों के बीच ग्राबन्ध क्षीण हो जाता है।

हाइड्रोजन हैलाइड ग्रणुग्रों के बीच ग्राबन्धी बल के कम हो जाने से गर्म करने की क्रिया के प्रति इनका स्थायीत्व कम हो जाता है। हाइड्रोजन फ्लुग्रोराइड का

तापीय वियोजन बहुत ही उच्च ताप (3500° सें०) पर होता है, जबकि हाइड्रोजन आयोडाइड केवल 300° सें० पर ही आयोडीन एवं हाइड्रोजन में काफी अधिक वियोजित हो जाती है :

$$2HI \rightleftarrows H_2 + I_2 \qquad + 53.1 \text{ कि० जू०}$$

सभी हाइड्रोजन हैलाइड वर्णहीन गैसें होती है तथा इनकी गंध काफ़ी तीखी होती है।

हाइड्रोजन हैलाइड जल में काफ़ी भली प्रकार विलीन हो जाते हैं। 0° सें० पर जल के एक आयतन में HCl के लगभग 500 आयतन, HBr के लगभग 600 आयतन, HI के लगभग 425 आयतन (10° सें० पर) विलीन हो जाते हैं। हाइड्रोजन फ्लुओराइड जल के साथ किसी भी अनुपात में मिश्रित हो जाती है।

हाइड्रोजन हैलाइड के वियोजन के फलस्वरूप अम्लीय प्रकार की भाँति वियोजन होता है। केवल हाइड्रोजन फ्लुओराइड ही अपेक्षाकृत कम विलीन होती है, जबकि शेष हाइड्रोजन हैलाइड सबसे तीव्र अम्ल हैं।

हाइड्रोजन हैलाइड के सकेन्दित विलयन वायु में वाष्पित हो जाते हैं, क्योंकि वायु में विद्यमान जल वाष्प के साथ हाइड्रोजन हैलाइड एक प्रकार की धुंध बनाते हैं। इस धुंध में प्रासंगिक अम्लों की महीन-महीन बूँदें होती हैं।

HI–HBr–HCl श्रेणी में क्वथनाँक तथा गलनाँक काफ़ी नियमितता से (तालिका 2) परिवर्तित होते रहते हैं, और HF की ओर आते हुये काफ़ी तेजी से बढ़ जाते हैं। जैसा कि हम भाग 1, विभाग 47 में बता चुके हैं, इसका कारण है हाइड्रोजन फ्लुओराइड अणुओं का युग्मन क्योंकि, इसमें उनके बीच हाइड्रोजन आबन्ध बन जाते हैं। वाष्प घनत्व को मापने से स्पष्ट होता है कि क्वथनाँक के समीप गैसीय हाइड्रोजन फ्लुओराइड औसत संरचना वाले कुल यौगिकों से बनी हुई होती $(HF)_4$ । अधिक गर्म किये जाने पर, ये यौगिक धीरे-धीरे वियोजित हो जाते हैं, लेकिन केवल 90° सें० पर ही गैसीय HF सामान्य अणुओं से बनी हुई होती हैं।

जल में विलीन हो जाने पर हाइड्रोजन फ्लुओराइड के अणु H^+ तथा F^- आयन बनाते हुये वियोजित हो जाते हैं। हाइड्रोजन आबन्ध कुछ-कुछ टूट जाते है क्योंकि आयनों में HF के वियोजन के लिये काफ़ी ऊर्जा व्यय होती है। यही कारण हैं कि जलीय विलयनों में हाइड्रोजन फ्लुओराइड अन्य हाइड्रोजन हैलाइडों की तुलना में काफ़ी कम मात्रा में वियोजित होती है : हाइड्रोजन फ्लुओराइड का वियोजन स्थिराँक 7×10^{-4} है, अतः ऐसीटिक अम्ल की तुलना में यह अम्ल मामूली-सा अधिक उत्तम है।

HF के वियोजन में F^- आयन काफ़ी हद तक अवियोजित HF अणुओं के साथ आबंधित होते हैं और HF_2^- आयन बनाते हैं जिसमें फ्लुओरीन परमाणु हाइड्रोजन आबन्ध के द्वारा परस्पर जुड़े रहते हैं :

$$F^- + HF \rightleftarrows HF_2^-$$

अतः, जब हाइड्रोजन फ्लुओराइड निष्प्रभावी हो जाती है, अम्लीय लवण, जैसे KHF_2, सर्वप्रथम प्रगट होते हैं।

हाइड्रोजन हैलाइड के ऋणात्मक आयन, फ्लुओराइड आयन को छोड़कर, अपचयन गुण रखते हैं जो Cl^- से Br^- तथा फिर I^- की दिशा में बढ़ते जाते हैं।

क्लोराइड आयन का उपचयन फ्लुओरीन, पोटैशियम परमैंगनेट, मैंगनीज़ डाइऑक्साइड तथा अन्य तीव्र उपचायकों द्वारा हो जाता है, उदाहरणतया :

$$16HCl + 2KMnO_4 = 5Cl_2 + 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O$$

ब्रोमाइड तथा विशेषतः आयोडाइड आयनों का उपचयन और भी अधिक आसानी से होता है। अन्तिम का उपचयन भी ब्रोमीन, नाइट्रेट तथा Fe (III) के लवणों से आसानी से हो जाता है, जैसे :

$$2FeCl_3 + 2HI = 2FeCl_2 + I_2 + 2HCl$$

चूंकि हैलाइड आयनों में अपचयन गुण विद्यमान होते हैं, तो जब हाइड्रोजन हैलाइड धातुओं के साथ प्रक्रिया करती है, तब अन्तिम का उपचयन केवल हाइड्रोजन आयनों H^+ के साथ होता है। अतएव, हाइड्रोजन हैलाइड विलयनों में केवल तभी प्रक्रिया कर सकती है जब विद्युत-वाहक श्रेणी में धातु हाइड्रोजन से पूर्व हो।

जल में हाइड्रोजन फ्लुओराइड का विलयन हाइड्रोफ्लुओरिक अम्ल कहलाता है। प्रायः हाइड्रोजन फ्लुओराइड CaF_2 फ्लुओराइड से प्राप्त की जाती है जब इसकी सान्द्रित सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ प्रक्रिया करायी जाती है :

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$$

प्रायः हाइड्रोजन फ्लुओराइड के व्यापारिक विलयन में 40% HF होता है। हाइड्रोजन फ्लुओराइड अधिकाँश धातुओं के साथ प्रतिक्रिया करती है। अनेक स्थितियों में, यद्यपि प्राप्त होने वाला लवण मामूली-सा विलेय होता है, जिसके कारणवश धातु की परत पर एक रक्षी परत बन जाती है। विशेषकर, सीसा की प्रकृति ऐसी होती है जिसके कारण यह HF के साथ प्रक्रिया के प्रति स्थायी उपकरण बनाने के लिये उपयोग किया जाता है।

अधिकाँश फ्लुओराइड – हाइड्रोजन फ्लुओराइड के लवण – जल में थोड़े-से विलेय होते हैं। केवल Na, K, Al, Sn, तथा Ag के फ्लुओराइड काफी अधिक विलेय होते हैं। सभी फ्लुओराइड विषैले होते हैं।

हाइड्रोजन फ्लुओराइड तथा हाइड्रोफ्लुओरिक अम्ल का अद्वितीय गुण है काँच में विद्यमान सिलीकेन डाइऑक्साइड SiO_2 के साथ प्रतिक्रिया करने की योग्यता। इसका

उत्पाद है – गैसीय सिलीकेन टेट्राफ्लुओराइड SiF_4 :

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 \uparrow + 2H_2O$$

सिलीकेन टेट्राफ्लुओराइड हाइड्रोफ्लुओरिक अम्ल के विलयन में नहीं बनती है, क्योंकि यह HF अणुओं के साथ प्रतिक्रिया करके मिश्रित फ्लुओसिलीसिक अम्ल बनाता है जो अच्छी प्रकार विलेयशील है :

$$SiF_4 + 2HF = H_2 [SiF_6]$$

सिलीकेन डाइऑक्साइड के साथ HF की प्रतिक्रिया काँच पर अनेक चिन्ह, अभिलेख तथा चित्रण आदि का निक्षारण करने में हाइड्रोफ्लुओरिक अम्ल के उपयोग का आधार है।

चूंकि हाइड्रोजन फ्लुओराइड काँच को नष्ट कर देती है, तो प्रयोगशाला में इसे रखने के लिये विशेष प्रकार के प्लास्टिक पात्रों का प्रयोग किया जाता है। इसे लेड या काँच के पात्र में भी रखा जा सकता है यदि पात्र की आन्तरिक सतह पर मोम की परत चढ़ा दी जाये।

हाइड्रोजन फ्लुओराइड के उपयोग नाना प्रकार के हैं। निर्जलीय HF का मुख्य उपयोग कार्बनिक संश्लेषण में होता है, तथा हाइड्रोफ्लुओरिक अम्ल का उपयोग फ्लुओराइड के उत्पादन, काँच पर निक्षारण, धातु संचकनों में से रेत का निष्कासन, और खनिजों के विश्लेषण में किया जाता है।

हाइड्रोजन फ्लुओराइड वाष्प अत्यधिक विषैली होती है। हाइड्रोफ्लुओरिक अम्ल त्वचा में प्रवेश करके बहुत अधिक जलन करता है।

हाइड्रोक्लोरिक अम्ल जल में हाइड्रोजन क्लोराइड को विलीन करके प्राप्त किया जाता है। आजकल हाइड्रोजन क्लोराइड के औद्योगिक उत्पादन की मुख्य विधि हाइड्रोजन एवं क्लोरीन से इसका संश्लेषण है :

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl \qquad + 183.6 \text{ कि॰ जू॰}$$

यह प्रक्रिया विशेष प्लान्टों में की जाती है जहाँ हाइड्रोजन तथा क्लोरीन का मिश्रण निरंतर बनाया जाता है और यह अपरिवर्ती ज्वाला के रूप में एकदम जलता रहता है। इसके फलस्वरूप एक शान्त (विस्फोट के बिना) प्रतिक्रिया होती रहती है। हाइड्रोजन क्लोराइड के उत्पादन के आरम्भिक पदार्थ क्लोरीन तथा हाइड्रोजन हैं जो NaCl विलयन के विद्युत्-अपघटन के फलस्वरूप बनते हैं (विभाग 83)।

HCl की बड़ी मात्रा कार्बनिक यौगिकों के क्लोरीनीकरण में उपोत्पाद के रूप में भी प्राप्त होती है :

$$RH + Cl_2 = RCl + HCl$$

यहाँ R एक कार्बनिक मूलक है।

हाइड्रोक्लोरिक अम्ल एक रंगहीन द्रव है जिसकी गंध तीखी होती है। प्रायः सान्द्रित हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में 37% HCl विद्यमान होता है। इसका घनत्व 1.19 ग्रा०/सें० मी०^3 होता है।

HCl को बनाने की प्राचीन "सल्फेट" विधि, जिसे आजकल केवल प्रयोगशालाओं में प्रयुक्त किया जाता है, निम्न समीकरणों के अनुसार सान्द्रित H_2SO_5 के साथ NaCl की प्रतिक्रिया पर आधारित है:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$
$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl$$

इसमें से प्रथम प्रतिक्रिया काफ़ी सीमा तक मामूली-से तापन के साथ आरम्भ हो जाती है, द्वितीय प्रतिक्रिया थोड़े-से उच्च ताप पर घटती है। इसमें उपोत्पाद के रूप में सोडियम सल्फेट Na_2SO_4 प्राप्त होता है।

सान्द्रित हाइड्रोजन क्लोलाइड का विलयन गर्म किये जाने पर सर्वप्रथम जल की थोड़ी-सी मात्रा के साथ हाइड्रोजन क्लोराइड का वाष्पण होता है। यह वाष्पण तब तक होता रहता है, जब तक कि अवशेष 20.2% विलयन नहीं रह जाता। अन्तिम 110° सें० स्थायी तापमान पर संरचना में बिना किसी परिवर्तन के आसवित हो जाता है। इसके विपरीत, यदि HCl के तनु विलयन को गर्म किया जाये तो मुख्यतः जल वाष्पित हो जाता है। जब अवशेष में HCl की सान्द्रता 20.2% हो जाती है, जैसा कि गत स्थिति में हुआ था, तो द्रव संरचना में बिना परिवर्तन के आसवित होना आरम्भ हो जाता है। ऐसे विलयन, जिनमें द्रव तथा सान्द्रित वाष्प की संरचना का समान रहना, तथा इस प्रकार संरचना में बिना परिवर्तन हुये आसवित होना लाक्षणिक है, स्थिरक्वाथी मिश्रण कहलाते हैं।

अन्य प्रबल अम्लों की भाँति, HCl अनेक धातुओं एवं धात्विक आक्साइडों के साथ तेज़ी से प्रतिक्रिया करता है। इसके लवणों को क्लोराइड कहते हैं। इनमें से अधिकाँश जल में भली प्रकार विलेय होते हैं। इनमें से थोड़ा-सा विलेय हैं: AgCl, $PbCl_2$, CuCl तथा Hg_2Cl_2।

रासायनिक कार्य में प्रयुक्त होने वाले सबसे महत्वपूर्ण अम्लों में से एक HCl है। प्रति वर्ष विश्व में इस अम्ल का लाखों टनों की मात्रा में उत्पादन होता है। इसके अनेक लवणों के भी कई उपयोग हैं। हम केवल सबसे अधिक महत्वपूर्ण क्लोराइडों की चर्चा करेंगे।

सोडियम क्लोराइड NaCl, अथवा साधारण नमक, क्लोरीन, हाइड्रोजन क्लोराइड, सोडियम हाइड्रोक्साइड तथा सोडियम कार्बोनेट (सोडा) के उत्पादन के लिये प्राथमिक द्रव्य है। इसका उपयोग रंजक, साबुन तथा अन्य कई उद्योगों में किया जाता है। इसे खाद्य सीजनिंग तथा परिरक्षकों के रूप में उपयोग किया जाता है।

पोटैशियम क्लोराइड KCl का कृषि में उर्वरक के रूप में बहुत बड़ी मात्रा में उपयोग है।

कैल्सियम क्लोराइड $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ का प्रयोग प्रशीतक बनाने में किया जाता है। निर्जलीय CaCl का प्रयोग प्रयोगशालाओं में गैसों के शुष्कन और द्रवित कार्बनिक पदार्थों के निर्जलीकरण के लिये काफी प्रचलित है।

मर्क्यूरिक (II) क्लोराइड $HgCl_2$ काफी तीव्र विष है। मर्क्यूरिक क्लोराइड के तनु विलयन (1 : 1 000) को चिकित्सा में प्रबल रोगाणुनाशक के रूप में प्रयुक्त किया जाता है (दे० पृ० 345)।

सिल्वर क्लोराइड AgCl हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का सबसे कम घुलनशील लवण है। Ag^+ आयनों के साथ Cl^+ आयनों के प्रतिक्रिया करने पर AgCl का अवक्षेपण क्लोराइड आयनों के लिये लाक्षणिक प्रतिक्रिया है। फोटोग्राफ़ी में सिल्वर क्लोराइड का उपयोग प्रकाश के प्रति संवेदनशील पदार्थों को बनाने के लिये किया जाता है।

गुणों के आधार पर हाइड्रोजन ब्रोमाइड तथा हाइड्रोजन आयोडाइड हाइड्रोजन क्लोराइड के साथ काफ़ी समानता रखते हैं; परन्तु इसके साथ-साथ इनमें विभेद भी है। वह है इनमें अपचयन गुणों का कम प्रत्यक्ष होना। आण्विक हाइड्रोजन धीरे-धीरे हाइड्रोजन आयोडाइड का सामान्य ताप पर भी उपचयन कर देती है। प्रकाश के प्रभाव के फलस्वरूप प्रतिक्रिया को गति काफी अधिक बढ़ जाती है।

$$4HI + O_2 = 2I_2 + 2H_2O$$

हाइड्रोजन ब्रोमाइड आक्सीजन के साथ काफी धीरे-धीरे प्रतिक्रिया करती है, और सामान्य अवस्थाओं में हाइड्रोजन क्लोराइड इसके साथ बिल्कुल भी प्रतिक्रिया नहीं करती।

हाइड्रोजन ब्रोमाइड तथा हाइड्रोजन आयोडाइड के अपचयन गुण सान्द्रित सल्फ्यूरिक अम्ल के प्रतिक्रिया के समय काफ़ी अधिक स्पष्ट हो जाते हैं। यहाँ HBr, H_2SO_4 का SO_2 में उपचयन कर देती है:

$$2HBr + H_2SO_4 = Br_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

जबकि HI इसका स्वतंत्र सल्फर या H_2S में भी अपचयन कर देती है:

$$6HI + H_2SO_4 = 3I_2 + S\downarrow + 4H_2O$$
$$8HI + H_2SO_4 = 4I_2 + H_2S\uparrow + 4H_2O$$

यही कारण है कि ब्रोमाइड या आयोडाइड के साथ सल्फ्यूरिक अम्ल की प्रतिक्रिया करके HBr को बनाना कठिन है और HI को बनाना असम्भव है। ये हाइड्रोजन हैलाइड प्रायः ब्रोमीन व आयोडिन के फास्फोरस यौगिकों – PBr_3 तथा PI_3 – के साथ

जल की प्रतिक्रिया कराके प्राप्त किये जाते हैं। अन्तिम का पूर्णतः जलअपघटन हो जाता है, और इसके साथ फास्फोरस अम्ल तथा सुसंगत हाइड्रोजन हैलाइड बनती हैं:

$$PBr_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HBr$$
$$PI_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HI$$

यदि आयोडीन के जलीय निलंबन में से H_2S गुज़ारी जाये तो हाइड्रोजन आयोडाइड का विलयन (50% सान्द्रता तक) प्राप्त होगा। यह प्रतिक्रिया निम्न समीकरण के अनुसार घटती है:

$$I_2 + H_2S = S\downarrow + 2HI$$

हाइड्रोजन ब्रोमाइड तथा हाइड्रोजन आयोडाइड के लवण क्रमशः ब्रोमाइड तथा आयोडाइड कहलाते हैं। अधिकांश स्थितियों में ब्रोमाइडों तथा आयोडाइडों की विलेयशीलता सुसंगत क्लोराइडों की भाँति होती है।

सोडियम तथा पोटैशियम ब्रोमाइडों के विलयन चिकित्सा में तंत्रिक अवरोध में प्रशान्तक के रूप में प्रयुक्त किये जाते हैं। फोटोग्राफी पदार्थों को बनाने में सिल्वर ब्रोमाइड का बहुत अधिक मात्रा में उपयोग किया जाता है। चिकित्सा में पोटैशियम आयोडाइड का प्रयोग, विशेषतः अन्तःस्रावी तंत्र के रोगों को दूर करने में, किया जाता है।

8. **ऑक्सीजन यौगिक.** हैलोजेन ऑक्सीजन के साथ मिलकर अनेक यौगिक बनाती है। हालाँकि ये सभी यौगिक स्थायी नहीं होते तथा हैलोजेन और ऑक्सीजन की सीधी प्रतिक्रिया के फलस्वरूप प्राप्त नहीं होते हैं। ऑक्सीजन वाले हैलोजेन यौगिकों के इन गुणों में एक तथ्य यह है कि लगभग सभी के लिये निर्माण की गिब्ज मानक ऊर्जा के धनात्मक मूल्य लाक्षणिक हैं (दे० उदाहरणतया, तालिका 8, प्रथम भाग, पृ० 235, ClO_2, Cl_2O, Cl_2O_7 तथा OF_2 में ΔG°_{298} के मूल्य)।

हैलोजेन के यौगिकों में सबसे स्थायी यौगिक ऑक्सी अम्ल के लवण होते हैं, तथा सबसे कम स्थायी होते हैं ऑक्साइड व अम्ल। फ्लुओरीन के अतिरिक्त, हैलोजेन अपने सभी ऑक्सीजन यौगिकों में एक धनात्मक आक्सीजन सँख्या व्यक्त करते हैं जो सात तक पहुँचती है।

NaOH के शीतल 2% विलयन में से फ्लूओरीन को गुज़ारने से आक्सीजन डाइफ्लू-ओराइड प्राप्त होती है। यहाँ निम्न प्रतिक्रिया घटती है:

$$2F_2 + 2NaOH = 2NaF + H_2O + OF_2\uparrow$$

यहाँ OF_2 के अतिरिक्त ऑक्सीजन, ओज़ोन तथा हाइड्रोजन परऑक्साइड हमेशा प्राप्त होती हैं। साधारण अवस्थाओं में OF_2 एक रंगहीन गैस है जिसकी गंध ओज़ोन की तीखी गंध की भाँति होती है ऑक्सीजन डाइफ्लुओराइड काफी अधिक विषैली

गैस है, तथा इसमें तीव्र उपचायक गुण विद्यमान हैं और इसे राकेट ईंधन के प्रभावी उपचायक के रूप में प्रयुक्त किया जा सकता है।

क्लोरीन के सबसे अधिक तथा व्यावहारिक रूप से सबसे अधिक महत्वपूर्ण ऑक्सीजन यौगिक होते हैं, और हम इनका अधिक विवरण में वर्णन करेंगे।

हम पहले ही बता चुके हैं कि क्लोरीन के ऑक्सीजन यौगिकों का अध्ययन केवल अप्रत्यक्ष रूप से ही किया जा सकता है। हम अपने वर्णन का आरम्भ क्लोरीन जलापघटन की विधि द्वारा इन यौगिकों के उत्पादन से करेंगे अर्थात् क्लोरीन और जल की उत्क्रमणीय अभिक्रिया के साथ शुरू करेंगे:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HOCl \qquad -25 \text{ कि० जू०}$$

इसके फलस्वरूप हाइड्रोजन क्लोराइड और हाइपोक्लोरस अम्ल HOCl बनते हैं।

क्लोरीन का जलापघटन स्वतःउपचयन–स्वतःअपचयन अभिक्रिया है जिसमें एक क्लोरीन परमाणु दूसरे परमाणु से एक इलेक्ट्रान आकृष्ट कर लेता है, और क्लोरीन के दूसरे परमाणु का उपचयन हो जाता है।

क्लोरीन के जलापघटन के परिणामस्वरूप प्राप्त होने वाले HCl तथा HOCl परस्पर अभिक्रिया कर सकते हैं और फिर क्लोरीन व जल बनाएँगे। अतएव, अभिक्रिया अंत तक नहीं घटती। जब विलीन क्लोरीन का 1/3 वाँ भाग अभिक्रिया करता है तो संतुलन हो जाता है। अतः क्लोरीन जल में सदैव Cl_2 अणुओं के अतिरिक्त अच्छी मात्रा में हाइड्रोजन क्लोराइड तथा हाइपोक्लोरस अम्ल होता है।

हाइपोक्लोरस अम्ल HOCl एक क्षीण अम्ल ($K = 5 \times 10^{-8}$) है। यह कार्बोनिक अम्ल से अधिक क्षीण होता है। इसके लवण हाइपोक्लोराइटस कहलाते हैं। चूँकि यह अस्थायी यौगिक है, हाइपोक्लोरस अम्ल तनु विलयन में भी वियोजित हो जाता है (आगे पढ़िये)।

हाइपोक्लोरस अम्ल एक अत्यधिक तीव्र उपचायक है। क्लोरीन तथा जल की अभिक्रिया के फलस्वरूप इसका निर्माण क्लोरीन के विरंजन गुण का कारण है। एकदम शुष्क क्लोरीन विरंजन नहीं करती, लेकिन नमी की विद्यमानता में, क्लोरीन के जलापघटन के कारणवश् बनने वाला हाइपोक्लोरस अम्ल वर्णों को एकदम नष्ट कर देता है।

यदि क्लोरीन जल में क्षारक डाल दिया जाये तो हाइपोक्लोरस अम्ल तथा हाइड्रोजन क्लोराइड की निष्प्रभावीयता के परिणामस्वरूप तंत्र में संतुलन दक्षिण की ओर विस्थापित हो जाता है:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HOCl$$

और अभिक्रिया वस्तुतः अंत तक घटती है तथा एक विलयन प्राप्त होता है जिसमें

हाइपोक्लोराइट तथा क्लोराइड होता है:

$$HCl + HOCl + 2KOH = KCl + KOCl + 2H_2O$$

एकदम यही परिणाम प्राप्त होता है जब क्षारक के शीत विलयन में क्लोरीन को प्रत्यक्ष रूप में डाला जाता है:

$$2KOH + Cl_2 = KCl + KOCl + H_2O$$

अन्तिम आयोनिक समीकरण निम्न हुआ:

$$2OH^- + Cl_2 = Cl^- + OCl^- + H_2O$$

इस प्रकार प्राप्त होने वाले हाइपोक्लोराइट तथा क्लोराइड विलयन विरंजन के लिये प्रयुक्त किये जाते हैं। इसके विरंजन गुणों का कारण है: वायु में विद्यमान कार्बन डाइऑक्साइड के प्रभाव से पोटैशियम हाइपोक्लोराइट तीव्रता से वियोजित हो जाता है, तथा हाइपोक्लोरस अम्ल प्राप्त होता है:

$$KOCl + CO_2 + H_2O = KHCO_3 + HOCl$$

यही वह अम्ल है जो वर्गों का उपचयन करके उनका विरंजन कर देता है।

ऐसा ही समान विलयन, जिसमें सोडियम हाइपोक्लोराइट होता है, प्राप्त होता है जब क्लोरोन सोडियम हाइड्रोक्साइड के विलयन में से गुज़ारी जाती है। दोनों ही विलयनों को पोटैशियम या सोडियम क्लोराइड विलयनों के जलापघटन द्वारा प्राप्त किया जा सकता है यदि उत्सर्जित क्लोरीन को जलापघटन में बनने वाले क्षारकों के साथ अभिक्रिया करने दिया जाये (दे० पृ० 273)।

जब क्लोरीन शुष्क वुझे चुने के साथ अभिक्रिया करती है, तो क्लोरीनित चूना प्राप्त होता है इसका मुख्य घटक है $CaOCl_2$ लवण, जो निम्न समीकरण के अनुसार प्राप्त होता है:

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaOCl_2 + H_2O$$

इस लवण, जिसे प्राय: $CaOCl_2$ के रूप में लिखा जाता है, का संरचना सूत्र है $Ca\langle{}^{OCl}_{OCl}$, जिसके अनुसार इसे हाइड्रोक्लोरिक तथा हाइपोक्लोरस अम्ल का एक मिश्रित लवण मानना चाहिये।

क्लोरीनित चूना एक श्वेत पाउडर है जिसकी तीखी गंध होती है तथा इसमें तीव्र उपचायक गुण होते हैं। नम वायु में यह कार्बन डाइऑक्साइड के प्रभाव में धीरे-धीरे वियोजित हो जाता है तथा हाइपोक्लोरस अम्ल उत्सर्जित करता है:

$$2CaOCl_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + CaCl_2 + 2HOCl$$

जब क्लोरीनित चूना हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ अभिक्रिया करता है, तो क्लोरीन प्राप्त होती है :

$$CaOCl_2 + 2HCl = CaCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

क्लोरीनित चूना वनस्पति रेशों (कपड़ा, कागज़) इत्यादि तथा रोगाणुनाशन में प्रयुक्त किया जाता है।

विलयन के रूप में हाइपोक्लोरस अम्ल की तीन रूपांतरण अवस्थाएँ होती हैं जो परस्पर स्वतंत्र होती हैं :

$$HOCl = HCl + O \quad (1)$$

$$2HOCl = H_2O + Cl_2O \quad (2)$$

$$3HOCl = HCl + HClO_3 \quad (3)$$

स्थितियों को परिवर्तित करके अभिक्रिया को किसी एक नियत दिशा में वस्तुतः पूर्णतया घटने दिया जा सकता है।

प्रत्यक्ष सूर्य प्रकाश के प्रभाव से, तथा कुछ उत्प्रेरकों या अपचायकों की विद्यमानता से, हाइपोक्लोरस अम्ल समीकरण (1) के अनुसार वियोजित हो जाता है।

अभिक्रिया (2) निर्जलीकारक पदार्थों जैसे $CaCl_2$ की उपस्थिति में घटती है। इस अभिक्रिया के फलस्वरूप क्लोरीन (I) ऑक्साइड (हाइपोक्लोरस ऐनहाइड्राइड) Cl_2O प्राप्त होती है जो अत्याधिक अस्थायी पीत-भूरे रंग की तथा क्लोरीन जैसी गंध वाली गैस है।

हाइपोक्लोरस अम्ल आसानी से अभिक्रिया (3) द्वारा वियोजित हो जाता है विशेषकर जब गर्म किया जाता है। इसीलिये, यदि क्लोरीन को पोटैशियम हाइड्रोक्साइड के गर्म विलयन में से गुज़ारा जाये तो $KClO$ के स्थान पर सीधे $KClO_3$ प्राप्त हो जाएगा :

$$3Cl_2 + 6KOH = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$

इसके उत्पाद हैं—पोटैशियम क्लोराइड तथा पोटैशियम क्लोरेट तथा क्लोरिक अम्ल का एक लवण $HClO_3$। चूँकि पोटैशियम क्लोरेट शीत जल में कम विलेय है, तो विलयन के शीतित होने पर यह अवक्षेपित हो जाता है।

क्लोरेट के सदृश क्लोरिक अम्ल केवल जलीय विलयन के रूप में पाया गया है जिसकी सान्द्रता 50% से अधिक नहीं होती है। इसके गुण तीव्र अम्ल के गुणों जैसे होते हैं (लगभग HCl तथा HNO_3 की भाँति प्रबल) तथा तीव्र उपचायक भी होते हैं। उदाहरणतया, इसके सान्द्रित विलयन लकड़ी को जला देते हैं।

स्वतंत्र $HClO_3$ के विपरीत, क्लोरेट के उपचयन गुण विलयन में कम क्षीण होते हैं। इनमें से अधिकाँश जल में विलेय होते हैं, तथा सभी विषैले होते हैं। सभी

क्लोरेटों में पोटैशियम क्लोरेट का सर्वाधिक उपयोग हैं। गर्म होने पर यह सरलता से वियोजित हो जाता है। MnO_2 (उत्प्रेरक के रूप में) की उपस्थिति में यह निम्न समीकरण के अनुसार मुख्यतः वियोजित हो जाता है।

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2 \uparrow$$

$KClO_3$ लवण अनेक दाह्य पदार्थों (सल्फर, कार्बन, फॉस्फोरस) के साथ मिश्रण बनाता है जो टक्कर लगने पर विस्फोट करते हैं। इसी कारणवश इसे तोपखाने में प्रयुक्त किया जाता है (ज्वलन फ्यूज़ बनाने में)। पोटैशियम क्लोरेट अग्निक्रीड़ा में बंगाल आतिशबाज़ी तथा अन्य आसानी से जलने वाले मिश्रणों को बनाने में प्रयोग किया जाता है। लेकिन पोटैशियम क्लोरेट का मुख्य प्रयोग माचिस उद्योग में हैं। सामान्य माचिस की तीली में 50% $KClO_3$ होता है।

निर्जलीय क्लोरिक अम्ल अभी ज्ञात नहीं हैं। जब $KClO_3$ सान्द्रित H_2SO_4 के साथ अभिक्रिया करता है तो निर्जल के स्थान पर क्लोरीन डाइऑक्साइड ClO_2 –एक निश्चित गंध वाली पीले–भूरे रंग की गैस उत्सर्जित होती है। क्लोरीन डाइऑक्साइड एक बहुत ही अस्थायी यौगिक है जो किसी दाह्य पदार्थ के सम्पर्क में लाने, या गर्म और या चोट करने पर विस्फोट के साथ क्लोरीन तथा ऑक्सीजन में वियोजित हो जाती है।

अनेक प्रकार के पदार्थों (जैसे, कागज़, लुगदी, आटा, आदि) का विरंजन अथवा अनुर्वरीकरण करने में क्लोरीन डाइऑक्साइड का प्रयोग किया जाता है।

किसी क्षारक के विलयन के साथ ClO_2 की अभिक्रिया निम्न प्रकार धीमी गति पर घटती है और दो अम्लों के–क्लोरीक $HClO_3$ तथा क्लोरस $HClO_2$–के लवण बनते हैं।

$$2ClO_2 + 2KOH = KClO_3 + KClO_2 + H_2O$$

क्लोरस अम्ल कम स्थायी होता है। अपनी प्रबलता तथा आक्सीकरण क्रिया के आधार पर यह $HOCl$ तथा $HClO_3$ के बीच मध्यवर्ती होता है। इसके लवण– क्लोराइट–कपड़े को विरंजित करने में उपयोग किये जाते हैं।

बिना किसी उत्प्रेरक के जब पोटैशियम क्लोरेट ध्यान से गर्म किया जाता है, तो इसका वियोजन मुख्यतः निम्न समीकरण के आधार पर होता है:

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$$

प्राप्त होने वाला पोटैशियम परक्लोरेट $KClO_4$ जल में बहुत ही कम विलेय है, तथा इसीलिये सरलता से पृथक किया जा सकता है।

सान्द्रित सल्फ्यूरिक अम्ल की $KClO_4$ के साथ अभिक्रिया स्वतंत्र परक्लोरिक अम्ल $HClO_4$ बनाती है जो एक वायु में वाष्प बनाने वाला एक रंगहीन द्रव है।

निर्जलीय $HClO_4$ काफी कम स्थायी होता है, और कभी-कभी भण्डार में रखने पर विस्फोट भी कर देता है। लेकिन इसका जलीय विलयन काफी स्थायी होता है। $HClO_3$ की तुलना में $HClO_4$ के उपचयन गुण अधिक क्षीण होते हैं, जबकि इसके अम्लीय गुण अधिक प्रबल होते हैं। सभी ज्ञात अम्लों में परक्लोरिक अम्ल सर्वाधिक प्रबल होता है।

$HClO_4$ के लवण, $KClO_4$ सहित कुछ अपवादों के अतिरिक्त, काफ़ी विलेय होते हैं तथा विलयनों में उपचयन गुणों को व्यक्त नहीं करते हैं।

यदि परक्लोरिक अम्ल को P_2O_5 के साथ गर्म किया जाये, जो इसमें से जल निष्कासित कर देती है, तो डाइक्लोराइड हेप्टाऑक्साइड (VII) या परक्लोरिक ऐनहाइड्राइड Cl_2O_7 प्राप्त होंगे :

$$2HClO_4 + P_2O_5 = 2HPO_3 + Cl_2O_7$$

डाइक्लोराइड हेप्टाऑक्साइड (VII) एक तैल द्रव है जो 80° सें० पर क्वथित होकर वियोजित हो जाता है। जब तीव्र चोट की जाती है या गर्म किया जाता है तो Cl_2O_7 विस्फोट करता है।

क्लोरीन की ऑक्सीऐसिड श्रेणी में गुणों के परिवर्तनों को निम्न आरेख द्वारा व्यक्त किया जा सकता है:

अम्लीय गुणों तथा स्थायीत्व में वृद्धि

$$\xrightarrow{\hspace{6cm}}$$
$$HOCl,\ HClO_2,\ HClO_3,\ HClO_4$$
$$\xleftarrow{\hspace{6cm}}$$

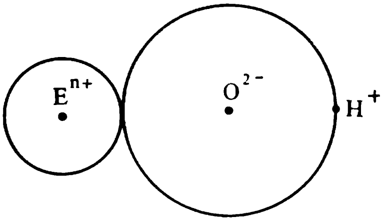
उपचयन डिग्री में वृद्धि

क्लोरीन की उपचयन सँख्या में वृद्धि होने पर इसके ऑक्सीऐसिड के स्थायीत्व में वृद्धि तथा उनकी उपचयन डिग्री में कमी होती है (हाइपोक्लोरस अम्ल सबसे प्रबल उपचायक है, तथा परक्लोरिक अम्ल सबसे क्षीण उपचायक है।

इसके विलोमतः, क्लोरीन के ऑक्सीऐसिड की प्रबलता इसकी उपचयन संख्या में वृद्धि हो जाने से बढ़ जाती है। सभी क्लोरीन हाइड्रोक्साइडों में सबसे क्षीण हाइपोक्लोरस है, तथा सबसे प्रबल है–परक्लोरिक अम्ल। ऐसी नियमितता–किसी हाइड्रोक्साइड के अम्लीय गुणों में वृद्धि (तथा, क्रमशः इसके आधारीय गुणों में क्षीणता) के साथ इसकी उपचयन संख्या में वृद्धि होना न केवल क्लोरीन के लिये ही, बल्कि अन्य तत्त्वों के लिये भी लाक्षणिक हैं। प्रथम सन्निकटन में इस नियमितता का कारण हाइड्रोक्साइड अणु में सभी रासायनिक आबन्धों को शुद्धतः आयनिक मानना कहा जा सकता है।

चित्र 4 आरेखी रूप से एक n-आवेशित आयन E^{n+}, एक ऑक्सीजन आयन O^{2-} तथा एक हाइड्रोजन आयन (प्रोटोन) H^+ से बने हुये हाइड्रोक्साइड अणु $E(OH)_n$ का एक भाग दिखा रहा है। अणु के इस भाग का आयनों में वियोजन या तो E–O आबन्ध के टूटने से हो सकता है (इस स्थिति में OH^- आयन विच्छेदित हो जाएगा), या O–H आबन्ध के टूटने से हो सकता है (जिसके फलस्वरूप H^+ आयन विच्छेदित हो जाएगा)। प्रथम स्थिति में, हाइड्रोक्साइड के गुण क्षारक जैसे होंगे, तथा दूसरी स्थिति में अम्ल जैसे होंगे।

सुसंगत आयनों के बीच आबन्ध जितना अधिक क्षीण होगा, उतनी ही आसानी से हाइड्रोक्साइड वियोजन की प्रत्येक सम्भव विधि पूर्ण होगी। जब तत्त्व E की उपचयन सँख्या बढ़ जाती है, तो E^{n+} आयन का आवेश बढ़ जाता है जिसके कारण O^{2-} आयन के प्रति इसका आकर्षण अधिक हो जाता है तथा इस प्रकार हाइड्रोक्साइड के क्षारीय प्रकार के वियोजन में अवरोध उत्पन्न करता है। इसी समय समान आवेश वाले E^{n+} तथा H^+ आयनों के बीच पारस्परिक प्रतिकर्षण बढ़ जाता है, जो अम्लीय प्रकार के वियोजन को बढ़ावा देता है। अतएव, किसी तत्त्व की उपचयन सँख्या में वृद्धि के फलस्वरूप इस तत्त्व द्वारा बनी हाइड्रोक्साइड के अम्लीय गुणों में वृद्धि एवं क्षारीय गुणों में कमी हो जाती है।



चित्र. 4. एक हाड्रोऑक्साइड अणु $E(OH)_4$ की आयनी संरचना

E^{n+} आयन के आवेश में कोई परिवर्तन न होते हुये इसके अर्धव्यास में वृद्धि के कारण इस आयन तथा O^{2-} एवं H^+ आयनों के केन्द्रों के बीच दूरी बढ़ जाती है। इसके परिणामस्वरूप, E^{n+} तथा O^{2-} आयनों के बीच पारस्परिक स्थिर वैद्युत आकर्षण क्षीण हो जाएगा, जो क्षारीय प्रकार के वियोजन को सरल बनाता है। इसी के साथ ही E^{n+} तथा H^+ आयनों के बीच पारस्परिक प्रतिकर्षण कम हो जायेगा ताकि अम्लीय प्रकार के वियोजन में अवरोध हो जाये, अतएव, किसी तत्त्व के आयनी अर्धव्यास में वृद्धि (स्थिर आवेश पर) के फलस्वरूप इस तत्त्व के द्वारा बनने वाली हाइड्रोक्साइड के क्षारीय गुणों में वृद्धि तथा अम्लीय गुणों में कमी हो जाती है। इस नियमितता का उदाहरण है – HOCl ($K = 5 \times 10^{-8}$) – HOBr ($K = 2 \times 20^{-10}$) तथा HOI ($K = 2 \times 10^{-10}$) श्रेणी में अम्लीय वियोजन स्थिराँकों में परिवर्तन।

स्वाभाविकतः, हाइड्रोक्साइड अणुओं में रासायनिक आबन्धों की परिशुद्धतः आयनी प्रकृति के बारे में धारणा काफ़ी त्रुटिपूर्ण है। वस्तुतः, O–H आबन्ध मुख्यतः सहसंयोजी है, तथा केवल क्षारीय धातुओं के लिये ही सिर्फ E=O आबन्ध को आयनी माना जा सकता है। इसके अतिरिक्त, हाइड्रोक्साइड के अम्लीय तथा क्षारीय गुणों की परि-

भाषा देते समय विलायक (जल) के अणुओं तथा EO^-, H^+, E^{n+} और OH^- आयनों के बीच पारस्परिक क्रिया की विशेषताओं पर ध्यान नहीं दिया गया है। अतः, यह आरेख कि किस प्रकार E^{n+} आयन का आवेश तथा आकार अणु $E(OH)_n$ की वियोजन प्रकृति पर प्रभाव डालता है, हाइड्रोक्साइड के अम्लीय एवं क्षारीय गुणों के संख्यात्मक अध्ययन का आधार नहीं बन सकता। अधिकाँश स्थितियों में यह आरेख सही गुणात्मक निष्कर्षों तक पहुँचा देता है यदि हम एक ही तत्त्व द्वारा विभिन्न उपचयन अवस्थाओं में बने विभिन्न हाइड्रोक्साइडों के अम्लीय एवं क्षारीय गुणों की तुलना कर रहे हो या आवर्त सारणी के समान उपग्रुप के तत्त्वों से बने समान हाइड्रोक्साइड के गुणों की तुलना कर रहे हो।

ब्रोमीन एवं आयोडिन के ऑक्सीजन यौगिक हाइपोब्रोमस (HOBr) तथा हाइपो-आयोडस (HOI) अम्लों के विलयन प्राप्त किये जा सकते हैं ठीक उसी प्रकार जैसे हाइपोक्लोरस अम्ल के यानी जल के साथ सुसंगत हैलोजेन की अभिक्रिया करके, क्रमश:

$$E_2 + H_2O \rightleftarrows HE + HOE$$

Cl_2–Br_2–I_2 श्रेणी में संतुलन अधिकाधिक वाम की ओर विस्थापित होगा।

अम्लों की स्थायीत्व तथा उपचयन क्रिया HOCl, HOBr, HOI श्रेणी में कम हो जाएगी। इसी प्रकार अम्लीय गुण भी क्षीण हो जाएँगे (ऊपर दे०)। हाइपोआयोडस अम्ल HOI पहले ही उभयधर्मी यौगिक है जिसके क्षारीय गुण इसके अम्लीय गुणों से कुछ अधिक प्रबल हैं।

क्लोरीन के द्वारा ब्रोमीन एवं आयोडीन जल का उपचयन करके ब्रोमीक ($HBrO_3$) तथा आयोडिक (HIO_3) अम्ल प्राप्त किये जा सकते हैं:

$$Br_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HBrO_3 + 10HCl$$

ब्रोमीक अम्ल अपने गुणों के आधार पर $HClO_3$ के समान होता है, जबकि HIO_3 के उपचयन तथा अम्लीय गुण काफ़ी क्षीण होते हैं।

आयोडिक अम्ल का स्वरूप रंगहीन क्रिस्टल जैसा होता है जो सामान्य ताप पर स्थायी रहते हैं। 200° सें० पर ध्यानपूर्वक गर्म करने पर डाइआयोडीन पेन्टाऑक्साइड या आयोडीक ऐनहाइड्राइड I_2O_5 प्राप्त किया जा सकता है:

$$2HIO_3 = I_2O_5 + H_2O$$

डाइआयोडीन पेन्टाऑक्साइड में उपचयन गुण विद्यमान होते हैं, लेकिन 300° सें० ऊपर ताप पर गर्म करने पर यह आयोडीन तथा ऑक्सीजन में वियोजित हो जाता है।

अभी तक, यह माना जाता था कि ब्रोमीन ऐसे यौगिक नहीं बनाती है जिसमें इसकी उपचयन अवस्था सात होती है। लेकिन सन् 1968 में, परब्रोमेट तथा इसके सदृश

($HBrO_4$) परब्रोमिक अम्ल $KBrO_3$ का उपचयन करके बनाये जाते थे। सर्वाधिक उत्तम उपचायक ज़ीनॉन डाइफ्लुओराइड XeF_2 प्रतीत हुई :

$$KBrO_3 + XeF_2 + H_2O = KBrO_4 + Xe + 2HF$$

अभी तक परब्रोमिक अम्ल तथा इसके लवणों के बारे में बहुत ही कम ज्ञात है। विलोमतः, परआयोडिक अम्ल (HIO_4) तथा इसके लवणों (परआयोडेट) का काफ़ी भली प्रकार अध्ययन किया जा चुका है।

स्वयं अम्ल को आयोडीन तथा $HClO_4$ की अभिक्रिया करके प्राप्त किया जा सकता है :

$$2HClO_4 + I_2 = 2HIO_4 + Cl_2$$

या HIO_3 के विलयन का जलापघटन करके भी प्राप्त किया जा सकता है :

$$H_2O + HIO_3 = H_2 \text{ (ऐनोड) } + HIO_4 \text{ (कैथोड)}$$

विलयन से परआयोडीक अम्ल रंगहीन क्रिस्टल के रूप में अलग हो जाता है जिसकी संरचना है $HIO_4 \cdot 2H_2O$। इस हाइड्रेट को पेन्टाबेसिक अम्ल H_5IO_6 (ऑर्थो-आयोडिक) माना जा सकता है, क्योंकि इसमें विद्यमान सभी पाँचों परमाणुओं को धातुओं द्वारा विस्थापित किया जा सकता है जिसके फलस्वरूप लवण बनेंगे (जैसे, Ag_5IO_6)। परआयोडिक अम्ल क्षीण होता है, लेकिन यह $HClO_4$ की अपेक्षा अधिक प्रबल उपचायक है।

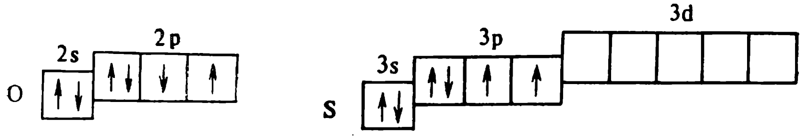
हाइआयोडीन हेप्टाऑक्साइड I_2O_7 अभी तक प्राप्त नहीं किया जा सका है।

अध्याय III

छठे ग्रुप का मुख्य उपग्रुप

आवर्त सारणी के छठे ग्रुप का मुख्य उपग्रुप ऑक्सीजन, सल्फर, सिलीनियम, टेल्यूरियम तथा पोलोनियम से बना है। इसमें अन्तिम विघटनाभिक धातु है; इसके दोनों ही समस्थानिक – प्राकृतिक एवं कृत्रिम, ज्ञात हैं।

अध्ययन किये जा रहे तत्त्वों के परमाणुओं के संयोजकता इलेक्ट्रानी कोश में छः इलेक्ट्रान हैं – दो s-कक्षक में तथा चार p-कक्षक में। इस उपग्रुप के अन्य तत्त्वों के परमाणुओं से ऑक्सीजन के परमाणु का विभेद है संयोजकता इलेक्ट्रानी स्तर में d-उपस्तर की अनुपस्थिति।



जैसा कि भाग 1, पृ० 148 पर बताया गया है ऑक्सीजन परमाणु की ऐसी इलेक्ट्रानी आकृति के परिणामस्वरूप इसके इलेक्ट्रानों को अयुग्मित करने में ऊर्जा का बहुत बड़ी मात्रा में व्यय होता है जिसकी पूर्ति नए सहसंयोजी आबन्धों के निर्माण की ऊर्जा से नहीं होती है। अतएव, नियमतः, ऑक्सीजन की सहसंयोजकता दो है। लेकिन कभी-कभी ऑक्सीजन परमाणु, इलेक्ट्रानी युगलों को तोड़ कर, इलेक्ट्रानों के दाता की भूमिका निभा सकता है तथा अतिरिक्त दाता-ग्राही रूप में सहसंयोजी आबन्ध बना सकता है।

सल्फर तथा उपग्रुप के सभी शेष तत्त्वों में, एक परमाणु में अयुग्मित इलेक्ट्रानों की संख्या s-तथा p-इलेक्ट्रानों को संयोजकता स्तर के d-उपस्तर में स्थानांतरित करके बढ़ायी जा सकती है। इस संदर्भ में, ये तत्त्व सहसंयोजकता न केवल दो के बराबर, बल्कि, चार तथा छः के बराबर भी व्यक्त करते हैं।

पोलोनियम के अतिरिक्त नियत उपग्रुप के सभी तत्त्व अधातु हैं, हालाँकि ये हैलोजेन की तुलना में कम सक्रिय हैं। ये दोनों ही ऋणात्मक तथा धनात्मक उपचयन अवस्थाएँ

तालिका 3

आक्सीजन तथा इसके अनुरूपों के कुछ नियत गुण

	ऑक्सीजन	सल्फर	सेलेनियम	टैल्यूरियम
परमाणु के संयोजकता इलेक्ट्रानी स्तर की आकृति	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$
परमाणु की आयनीकरण ऊर्जा, eV	13.62	10.36	9.75	9.01
आपेक्षिक वैद्युतऋणात्मकता	3.50	2.6	2.5	2.1
परमाण्वीय अर्धव्यास, ना० मी०	0.136	0.104	0.117	0.137
आयन E^{2-} का अर्धव्यास, ना० मी०	0.136	0.182	0.193	0.211
गलनाँक, °सें०	– 218.8	119.3*	217**	449.8**
क्वथनाँक, °सें०	– 183.0	444.6	685	990

* एकनताक्ष रूपांतरण; समचतुर्भुजी रूपांतरण का गलनांक 112.8° सें० है।

** त्रिकोणी रूपांतरण

व्यक्त करते हैं। हाइड्रोजन तथा धातुओं के साथ यौगिकों में नियमतः इनकी उपचयन संख्या –2 है। अधातुओं के साथ यौगिकों में, जैसे, ऑक्सीजन के साथ, यह +4 या +6 हो सकती है। यहाँ स्वयं ऑक्सीजन अपवाद है। इसकी विद्युत्ऋणात्मकता के परिणाम में यह केवल फ्लुओरीन से ही निम्न है (दे० तालिका 6; भाग 1, पृ० 143 पर)। अतः, इसकी उपचयन अवस्था धनात्मक (+2) केवल इसी तत्त्व (OF_2) के साथ बने यौगिक में है। अन्य सभी तत्त्वों के साथ यौगिकों में ऑक्सीजन की उपचयन अवस्था ऋणात्मक है तथा यह प्रायः –2 होती है। हाइड्रोजन परआक्साइड तथा इसके व्युत्पन्नों में (दे० विभाग 3) यह –1 है।

हैलोजेन ग्रुप की भाँति, अध्ययन किये जा रहे तत्त्वों के भौतिक और रासायनिक गुण नियमिततापूर्वक परिवर्तित होते हैं तथा इनकी परमाण्वीय सँख्या में वृद्धि हो जाती है। नए इलेक्ट्रानी स्तरों के प्रगट होने से परमाण्वीय अर्धव्यास में वृद्धि होती है, विद्युत्-ऋणात्मकता कम हो जाती है, अनावेशित परमाणुओं की उपचयन सक्रियता में कमी आ जाती है तथा –2 उपचयन सँख्या वाले परमाणुओं के अपचयन गुणों में कमी हो जाती है। अतएव, ऑक्सीजन में प्रत्यक्ष अधात्विक गुण टैल्यूरियम में काफी अधिक क्षीण हो जाते हैं।

तालिका 3 में VI ग्रुप के मुख्य उपग्रुप के तत्त्वों के कुछ नियत गुण दिये गये हैं (पोलोनियम के अलावा)।

ऑक्सीजन Oxygenium

9. **प्रकृति में ऑक्सीजन. वायु.** भू-पर्पटी में सर्वाधिक पाये जाने वाले तत्वों में सर्वप्रथम ऑक्सीजन है। वायुमंडलीय वायु में यह स्वतंत्र अवस्था में होती है, तथा जल, खनिज, पत्थर तथा वनस्पति एवं प्राणि जीव को बनाने वाले सभी पदार्थों में यह मिश्रित रूप में विद्यमान है। भू-पर्पटी में ऑक्सीजन की कुल मात्रा इसके कुल द्रव्यमान के आधे के लगभग बराबर है (47%)।

प्राकृतिक ऑक्सीजन तीन स्थायी समस्थानिकों से बनी है: ^{16}O (99.76%), ^{17}O (0.04%) तथा ^{18}O (0.2%)।

वायुमंडलीय वायु अनेक गैसों का मिश्रण है। वायु का अधिकाँश भाग बनाने वाले ऑक्सीजन तथा नाइट्रोजन के अतिरिक्त, इसमें आदर्श गैसें, कार्बन डाइऑक्साइड तथा जलीय वाष्प की भी थोड़ी-सी मात्रा होती है। इसमें थोड़ी-सी धूल तथा यादृच्छिक विशुद्धियाँ भी होती हैं। माना जाता है कि ऑक्सीजन, नाइट्रोजन तथा आदर्श गैसों की वायु में मात्रा स्थायी रहती है, क्योंकि वायु में इनकी मात्रा हर स्थान पर वस्तुतः समान रहती है। लेकिन स्थानिक अवस्था के आधार पर वायु में कार्बन डाइऑक्साइड, जलीय वाष्प तथा धूल की मात्रा भिन्न-भिन्न हो सकती है।

प्रकृति में कार्बन डाइऑक्साइड का निर्माण लकड़ी तथा कोयले के ज्वलन से, प्राणियों के निश्वसन, तथा क्षय के फलस्वरूप होता है। CO_2 की विशेषतः बहुत बड़ी मात्रा वायुमंडल में विशाल औद्योगिक केन्द्रों में ईंधन की बहुत अधिक मात्रा में जलने के परिणामस्वरूप निष्कासित होती है।

पृथ्वी पर कुछ स्थानों में वायु में CO_2 का निष्कासन ज्वालामुखी सक्रियता तथा भूमिगत स्रोतों से होता है। कार्बन डाइऑक्साइड, हालाँकि, वायुमंडल में निरन्तर निष्कासित होती रहती है, तथापि वायु में इसकी मात्रा स्थायी रहती है और औसतन 0.03% (आयतन) है। इसका कारण है CO_2 का पौधों द्वारा अवशोषण एवं जल में इसका विलयन।

स्थानीय अवस्थाओं और तापमान के आधार पर वायु में जलीय वाष्प की मात्रा भिन्न-भिन्न हो सकती है: एक प्रतिशत के भिन्न से कई प्रतिशत तक।

वायु की धूल मुख्यतः भू-पर्पटी को बनाने वाले खनिजों के महीन कणों, कोयला कणों, वनस्पति पराग तथा अनेक जीवाणुओं से बनी हुई होती है। वायु में धूल की मात्रा काफ़ी भिन्न-भिन्न होती है: यह ठंडे मौसम में कम तथा गर्म मौसम में अधिक होती है। वर्षा के बाद वायु साफ़ हो जाती है क्योंकि वर्षा की बूंदों के साथ धूल नीचे बैठ जाती है।

अंत में, वायु की यादृच्छिक विशुद्धियों में कार्बनिक अवशेषों के क्षय से उत्सर्जित हाइड्रोजन सल्फाइड तथा अमोनिया, सल्फर वाले कोयले के जलने से या सल्फरस

तालिका 4

वायु का संयोजन.

वायु के घटक	मात्रा, %	
	आयतन	द्रव्यमान
नाइट्रोजन	78.2	75.5
ऑक्सीजन	20.9	23.2
उत्कृष्ट गैसें	0.9	1.3

अयस्क के जलने से निकलने वाली सल्फर डाइऑक्साइड SO_2, तथा वातावरण में विद्युत विसर्जनों से बनने वाली नाइट्रोजन ऑक्साइड सम्मिलित होती हैं। प्रायः ये विशुद्धियाँ काफ़ी नगण्य मात्रा में पायी जाती हैं तथा वर्षा के जल में विलीन होकर निरन्तर वायु से पृथक होती रहती हैं।

यदि हम केवल वायु के स्थिर घटकों को देखें, तो इसकी संरचना तालिका 4 में दिये गये आँकड़ों में व्यक्त की गई है।

मानक वायमडलीय दाब तथा 0° सें० पर एक लीटर वायु का द्रव्यमान 1.293 ग्रा० है। −140° सें० ताप और लगभग 4MPa दाब पर वायु एक रंगहीन पारदर्शी द्रव में संघनित हो जाती है।

हालाँकि वायुमंडलीय दाब पर इसका क्वथनांक निम्न है (लगभग −190° सें०), द्रवित वायु को काफ़ी लम्बे समय तक देवर पात्र में रखा जा सकता है। देवर पात्र एक दो दीवारों वाला काँच का बर्तन है जिसकी दोनों दीवारों के बीच शून्य अंतर होता है (चित्र 5)।

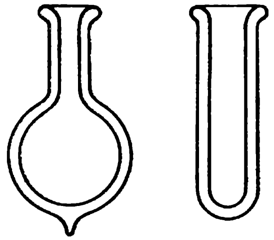
द्रवित वायु में ऐथिल ऐल्कोहॉल, डाइऐथिल ईथर तथा कई अन्य गैसें सरलता से ठोस बन जाती हैं। यदि, उदाहरणतया, द्रवित वायु में से कार्बन डाइऑक्साइड गुजारी जाये, तो यह हिम जैसे श्वेत तूलों में रूपांतरित हो जाती है। द्रवित वायु में डूबा हुआ पारद ठोस तथा आघातवर्धनीय बन जाता है।

द्रवित वायु द्वारा ठंडी की गई अनेक वस्तुएँ एकदम अपने गुण परिवर्तित कर देती हैं। उदाहरणतया, जिंक तथा टिन इतने अधिक भंगुर हो जाते हैं कि ये शीघ्रता से पाउडर में रूपांतरित हो जाते हैं, सीसा की घंटी एक शुद्ध घटी की ध्वनि देती है, बद्धवत् रबड़ की गेंद फर्श पर गिरकर छोटे-छोटे टुकड़ों में टूट जाएगी।

चूंकि ऑक्सीजन का क्वथनांक (– 183° सें०) नाइट्रोजन के क्वथनांक (– 195.8° सें०) से उच्च है, तो नाइट्रोजन की तुलना में ऑक्सीजन अधिक सरलता से द्रवित हो जाती है। यही कारण है कि वायुमंडलीय वायु की अपेक्षा द्रवित वायु में ऑक्सीजन अधिक होती है। यदि द्रवित वायु कुछ समय रखी रहे तो नाइट्रोजन के वाष्पण के फलस्वरूप उसमें ऑक्सीजन की मात्रा और भी अधिक हो जाएगी।

द्रवित वायु काफी अधिक मात्रा में बनाई जाती है। इसका मुख्य उपयोग इससे ऑक्सीजन, नाइट्रोजन तथा आदर्श गैसें प्राप्त करना है। पृथक्करण परिशोधन – प्रभाजी आसवन द्वारा करा जाता है।

10. ऑक्सीजन को बनाने की विधि तथा इसके गुण. ऑक्सीजन को सर्वप्रथम शुद्ध अवस्था में क० शील (स्वीडन) ने 1772 में प्राप्त किया तथा फिर 1774 में प्रीस्टली (इंग्लैंड) ने मरक्यूरी (II) ऑक्साइड से प्राप्त किया। लेकिन प्रीस्टली को यह ज्ञात नहीं था कि उसने जिस गैस को प्राप्त किया है वह वायु में विद्यमान है। केवल कई वर्षों के बाद अ० लाऊज़ये ने, जिसने इस गैस के गुणों का पूर्ण विवरण में अध्ययन किया, सिद्ध किया कि यह वायु का एक घटक है।



चित्र. 5. देवार फ्लास्क (अनुप्रस्थ काट)।

आजकल ऑक्सीजन का औद्योगिक उत्पादन वायु से किया जाता है (दे० विभाग 9)। प्रयोगशालाओं में प्रयुक्त की जाने वाली ऑक्सीजन व्यापारिक स्तर पर बनाई जाती है तथा स्टील के ड्रमों में 15 MPa दाब पर भरी जाती है। प्रयोगशाला में ऑक्सीजन बनाने की सर्वाधिक महत्वपूर्ण विधि है क्षारकों के जलीय विलयनों का विद्युत्-अपघटन। ऑक्सीजन का कम मात्रा में उत्पादन पोटैशियम परमैंगनेट के विलयन और हाइड्रोजन परऑक्साइड के अम्लित विलयन (दे० पृ० 21) द्वारा, या पोटैशियम परमैंगनेट जैसे कुछ ऑक्सीजन वाले पदार्थों के तापीय वियोजन द्वारा किया जाता है :

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2 \uparrow$$

ऑक्सीजन – एक रंगहीन गंधरहित गैस है। यह वायु की तुलना में अधिक भारी है – मानक अवस्थाओं में एक लीटर ऑक्सीजन का द्रव्यमान 1.43 ग्रा० होता है, तथा एक लीटर वायु का द्रव्यमान 1.293 ग्रा० होता है। ऑक्सीजन जल में बहुत कम विलीन होती है। 0° सें० ताप पर जल के 100 आयतन में ऑक्सीजन के 4.9 आयतन विलीन होते हैं, तथा 20° सें० ताप पर ऑक्सीजन के 3.1 आयतन विलीन होते हैं।

ऑक्सीजन द्विपरमाणुक अणु बनाती है जिनके लिये उच्च स्थायित्व लाक्षणिक है: ऑक्सीजन के कणीकरण की मानक ऐन्थैल्पी 498 कि० जू०/मोल० होती है। सामान्य तापमान पर परमाणुओं में इसका वियोजन नगण्य होता है तथा केवल 1500° सें० पर सुस्पष्ट होता है।

हम पहले ही बता चुके हैं (दे० भाग 1, पृ० 168) कि ऑक्सीजन के चुम्बकीय गुण O_2 अणु में दो अयुग्मित इलेक्ट्रानों की विद्यमानता की ओर इंगित करते हैं। ये इलेक्ट्रान प्रतिआबंधन आण्विक π-आर्बिटल में स्थित हैं (चित्र 52, भाग 1, पृ० 175)। ऑक्सीजन के अनुचुंबकीय गुण इस तथ्य से प्रगट होते हैं कि द्रवित ऑक्सीजन चुंबक द्वारा आकृष्ट होती है।

हीलियम, निऑन तथा ऑर्गान को छोड़कर सभी रासायनिक तत्त्वों के साथ आक्सीजन यौगिक बनाती है। यह अधिकाँश तत्त्वों के साथ प्रत्यक्ष अभिक्रिया करती है (यहाँ हैलोजेन, स्वर्ण तथा प्लैटिनम अपवाद है)। प्राथमिक पदार्थों तथा यौगिकों–दोनों के साथ ही ऑक्सीजन की अभिक्रिया की गति पदार्थों की प्रकृति तथा ताप पर निभर करती है। कुछ पदार्थ जैसे, नाइट्रोजन मोनोक्साइड या रूधिर का हीमोग्लोबिन सामान्य तापमान पर भी वायु की ऑक्सीजन के साथ काफ़ी तीव्र गति से अभिक्रिया करते हैं। अनेक उपचयन अभिक्रियाएँ उत्प्रेरकों द्वारा त्वरित हो जाती हैं। उदाहरणतया, परिक्षिप्त प्लैटिनम की उपस्थिति में सामान्य तापमान पर हाइड्रोजन तथा ऑक्सीज़न का मिश्रण ज्वलित हो उठता है। ऑक्सीजन के साथ सम्मिश्रण की अनेक अभिक्रियाओं की विशेषता है ऊष्मा तथा प्रकाश का विकास। इस प्रक्रिया को दहन कहते हैं।

वायु की अपेक्षा शुद्ध ऑक्सीजन में दहन काफ़ी अधिक तीव्रता से घटता है। हालाँकि दोनों ही के दहन में ऊष्मा की समान मात्रा उत्सर्जित होती है, परन्तु ऑक्सीजन के दहन में प्रक्रिया की गति अधिक तीव्र होती है, तथा प्राप्त होने वाली ऊष्मा वायु में विद्यमान नाइट्रोजन को गर्म करने में व्यय नहीं होती। यही कारण है कि वायु की तुलना में शुद्ध ऑक्सीजन के दहन का तापमान काफ़ी अधिक उच्च होता है।

ऑक्सीजन प्रकृति में काफ़ी महत्वपूर्ण स्थान रखती है। यह सर्वाधिक महत्वपूर्ण जैव प्रक्रियाओं में से एक में–श्वसन–भाग लेती है। एक अन्य महत्वपूर्ण प्रक्रिया, जिसमें ऑक्सीजन भाग लेती है, मृत प्राणियों तथा पौधों का विघटन एवं क्षय है। इसमें मिश्रिण कार्बनिक पदार्थ सामान्य पदार्थों में रूपांतरित हो जाते हैं (अंत में CO_2, जल तथा नाइट्रोजन में रूपांतरित हो जाते हैं), तथा ये सामान्य पदार्थ प्रकृति में पदार्थों के सामान्य चक्र में आ जाते हैं।

ऑक्सीजन के अनेक उपयोग हैं। इसे अनेक उत्पाद प्रक्रियाओं में (उदाहरणतया, सल्फ्यूरिक तथा नाइट्रिक अम्लों के उत्पादन में और वात्याभट्टी प्रक्रिया में) रासायनिक

अभिक्रियाओं को तीव्र करने के लिये उपयोग किया जाता है। ऑक्सीजन को उच्च तापमान प्राप्त करने के लिये प्रयुक्त किया जाता है। इस उद्देश्य से विशेष ज्वालकों में अनेक दाह्य गैसों (हाइड्रोजन, ऐसीटिलीन) को जलाया जाता है। श्वसन में कठिनाई उत्पन्न हो जाने पर चिकित्सा में ऑक्सीजन प्रयुक्त की जाती है।

प्रकीर्णीत कोयला, लकड़ी का बुरादा, या अन्य किसी दाह्य पदार्थ के साथ द्रवित ऑक्सीजन के मिश्रण को ऑक्सीद्रव कहते हैं। ये बहुत अधिक विस्फोटक होते हैं तथा स्फोटन कार्य के लिये प्रयुक्त किये जाते हैं।

11. ओज़ोन. ऑक्सीजन या वायु में से वैद्युत स्फुलिंग गुज़ारने पर एक विशेष गंध उत्पन्न होती है, जिसका कारण है: एक नये पदार्थ – ओज़ोन – का उत्पादन। इसे एकदम शुद्ध शुष्क ऑक्सीजन से भी तैयार किया जा सकता है। इसीलिये यह निष्कर्ष निकाला जाता है कि ओजोन ऑक्सीजन से ही बनी है तथा इसका अपररूपी है।

ओज़ोन का आण्विक द्रव्यमान 48 है। ऑक्सीजन का परमाण्विक द्रव्यमान 16 है।* अतएव, ओज़ोन का एक अणु तीन ऑक्सीजन परमाणुओं से बना होता है।

ऑक्सीजन पर नीरव वैद्युत विसर्जन करके ओज़ोन प्राप्त की जाती है। इसके लिये प्रयुक्त किये जाने वाले उपकरणों को ओजोनित्र कहते हैं।

सामान्य अवस्थाओं में ओज़ोन एक गैस है। गहन शीतन द्वारा इसे ऑक्सीजन से पृथक् किया जा सकता है। ओजोन संघनित होकर एक नीला द्रव बनाती है जिसका क्वथनांक $-111.9°$ सें० होता है।

ऑक्सीजन की तुलना में जल में ओजोन की विलेयता काफ़ी अधिक होती है: $0°$ सें० पर 100 आयतन जल में ओजोन के 49 आयतन विलीन हो जाते हैं।

ऑक्सीजन से ओजोन का उत्पादन निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त होता है:

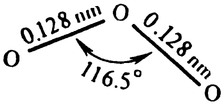
$$3O_2 = 2O_3 \qquad -285 \text{ कि० जू०}$$

इससे स्पष्ट है कि ओजोन के उत्पादन की मानक ऐन्थैल्पी धनात्मक है तथा 142.5 कि० जू०/मोल० है। इसके अतिरिक्त, जैसा कि समीकरण के गुणाँकों से स्पष्ट है, इस अभिक्रिया के दौरान गैस के तीन अणु दो अणुओं में रूपांतरित हो जाते हैं, अर्थात् तंत्र की एन्ट्रॉपी (अपक्रमिता) कम हो जाती है। परिणामस्वरूप, इस अभिक्रिया में गिब्ज़ ऊर्जा का मानक परिवर्तन भी धनात्मक है (163 कि० जू०/मोल०)। अतः, ओजोन में ऑक्सीजन के रूपांतरण की अभिक्रिया एकदम से आरम्भ नहीं हो सकती – इसमें ऊर्जा का व्यय आवश्यक है। उत्क्रमणीय अभिक्रिया – ओजोन का विघटन एकदम से आरम्भ होती है क्योंकि इसमें तंत्र की गिब्ज़ ऊर्जा में कमी हो जाती है। अन्य शब्दों में, ओज़ोन एक अस्थायी पदार्थ है।

---

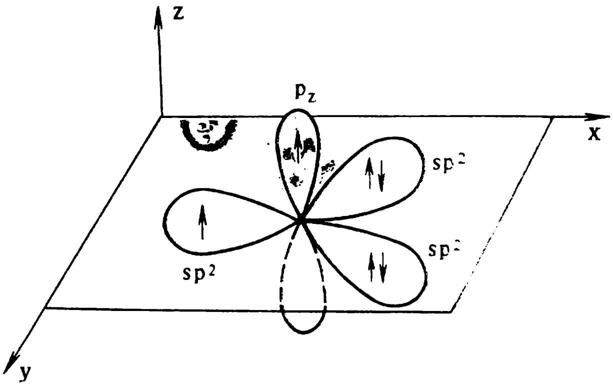
* अधिक परिशुद्धता से इनके मूल्य क्रमशः 47.9982 तथा 15.9994 हैं।

ओजोंन के अणु की आकृति समद्विबाहु त्रिकोण जैसी होती है। इसकी संरचना चित्र 6 में आरेख के रूप में दी गई है। त्रिकोण के शिखर का कोण लगभग 120° होता है, जो इस बात की ओर इंगित करता है कि केन्द्रीय ऑक्सीजन परमाणु sp^2-संकरण अवस्था में है। तदनुसार, संयोजकता आबन्ध विधि के दृष्टिकोण से O_3 अणु का निर्माण निम्न प्रकार होता है।



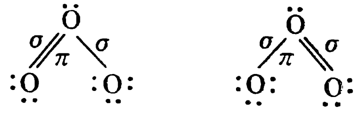
चित्र. 6. ओजोन अणु की संरचना

एक इलेक्ट्रान वाले केन्द्रीय परमाणु का संकरित sp^2 आर्बिटल) चित्र 7, बायीं ओर) एक अत्यन्त ऑक्सीजन परमाणु के p_x-आर्बिटल पर अध्यारोपित होता है जिसके फलस्वरूप σ-आबन्ध बनता है। संकरण में भाग न लेने वाले केन्द्रीय परमाणु का p_z-आर्बिटल अणु के समतल पर समकोण बनाते होते हुये अभिविन्यासित होता है तथा इसमें एक अयुग्मित इलेक्ट्रान होता है। यह उसी अत्यन्त ऑक्सीजन परमाणु के समान प्रकार से व्यवस्थित p_z-आर्बिटल पर अध्यारोपित होता



चित्र. 7 . ओजोन अणु में केन्द्रीय ऑक्सीजन परमाणु के कक्षकों के आरेख।

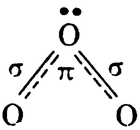
है, जिसके परिणा मस्वरूप π-आबन्ध बनता है। अंत में, एक संकरित sp^2-आर्बिटल में स्थित इलेक्ट्रानी युगल के दाता की भूमिका निभाते हुये (चित्र 7, दायीं ओर), केन्द्रीय ऑक्सीजन परमाणु दूसरे अत्यन्त ऑक्सीजन परमाणु के साथ दाता-ग्राही रूप में σ-आबन्ध बनाता है। इलेक्ट्रान बिन्दु सूत्र "अ", जिसमें बिन्दु इलेक्ट्रानों के



अ ब

अयुग्मित युगलों को व्यक्त करते हैं, तथा σ- एवं π-आबन्ध सदृश ग्रीक अक्षरों द्वारा व्यक्त किये गये हैं, प्राप्त होने वाली निम्न संरचना के समान है।

सूत्र "अ" के अनुसार दो अत्यन्त परमाणुओं के साथ केन्द्रीय ऑक्सीजन परमाणु के आबन्ध तुल्य नहीं हैं—एक आबन्ध द्विक है, तथा अन्य एकल है। यद्यपि, इन आबन्धों की समान लम्बाई (चित्र 6) इनकी तुल्यता की ओर इंगित करती है। अतएव, सूत्र "अ" के अतिरिक्त ओजोन अणु की संरचना समान अनुबंधों के साथ सूत्र "ब" द्वारा व्यक्त की जा सकती है। इलेक्ट्रान बिंदु सूत्रों की अध्यारोपण विधि के दृष्टिकोण से (दे० भाग 1, विभाग 44), इससे यह स्पष्ट होता है कि ओजोन अणु का सूत्र "अ" तथा "ब" के बीच स्थित है, तथा इसे निम्न प्रकार लिखा जा सकता है:



यहाँ, डैश रेखिका π-इलेक्ट्रानी युगल के अस्थानीकरण को व्यक्त करती है, अर्थात् कि यह सभी तीनों ऑक्सीजन परमाणुओं के साथ सम्बंधित है। अतएव, ओजोन अणु में π-आबंध त्रि-केन्द्रीय है।

MO विधि के दृष्टिकोण से ओजोन अणु की संरचना के अध्ययन से स्पष्ट है कि यहाँ त्रि-केन्द्रीय आबन्धी आण्विक π-आर्बिटल बनता है।

ओजोन सर्वाधिक तीव्र उपचायकों में से एक है। यह स्वर्ण तथा प्लैटीनम धातुओं को छोड़कर सभी धातुओं तथा अधिकांश अधातुओं का उपचयन कर देती है। यह निम्न ऑक्साइडों को उच्च ऑक्साइडों में रूपांतरित कर देती है तथा धात्विक सल्फाइडों को सल्फेटों में रूपांतरित कर देती है। ऐसी अधिकांश अभिक्रियाओं में ओजोन अणु एक ऑक्सीजन परमाणु निष्कासित कर देता है तथा ऑक्सीजन अणु O_2 में रूपांतरित हो जाता है।

पोटैशियम आयोडाइड के विलयन से ओजोन आयोडिन उत्सर्जित करती है:

$$2KI + H_2O + O_3 = I_2 + 2KOH + O_2$$

यदि KI तथा स्टार्च के विलयन में कागज डूबों कर वायु में रख दिया जाये तो यह एकदम नीला हो जाएगा। ओजोन की विद्यमानता ज्ञात करने के लिये इस अभिक्रिया को प्रयोग किया जाता है।

चूँकि ओजोन एक तीव्र उपचायक है, तो यह जीवाणुओं को नष्ट कर देती है, तथा इसे जल एवं वायु का विसंक्रमण करने के लिये प्रयुक्त किया जाता है।

ओजोन विषैली गैस है। वायु में इसकी अधिकतम मात्रा $10^{-5}\%$ है। इस सान्द्रता में इसकी गंध सरलता से पहचानी जाती है। पृथ्वी के समीप वायुमंडल की परत में ओजोन की मात्रा प्राय: $10^{-7}\%$ से $10^{-6}\%$ तक होती है। वायुमंडल में यह वैद्युत विसर्जन द्वारा बनती है।

सल्फ़र, सिलीनियम, टल्यूरयम

12. सल्फ़र की उपस्थिति एवं प्राप्ति. प्रकृति में सल्फर (Sulfur) स्वतंत्र अवस्था में (प्राकृत सल्फर) और अनेक यौगिकों में मिलती है। सोवियत संघ में प्राकृत सल्फर निक्षेप तुर्कमिनिया के कारा-कुम रेगिस्तान में, उज्बेक सो० सो० गंघ में तथा वोल्गा नदी के किनारों के साथ-साथ स्थित हैं। अन्य देशों में सबसे बड़े सल्फर के निक्षेप अमेरिका, इटली और जापान में हैं।

विभिन्न धातुओं के साथ सल्फर के यौगिक काफ़ी प्रचुर मात्रा में उपलब्ध हैं। इनमें से कई बहुमूल्य अयस्क हैं (जैसे, सीसा ग्लान्स PbS, यशद-ब्लैंड ZnS, और ताम्र-ग्लान्स Cu_2S) जो अलौह धातु बनाने में काम आते हैं।

सल्फर यौगिकों में सल्फेट, मुख्यत: कैल्सियम तथा मैग्नीशियम के सल्फेट, प्रकृति में काफी अधिक हैं। इसके साथ-साथ, सल्फर के यौगिक वनस्पति एवं प्राणि जीवों में भी मिलते हैं।

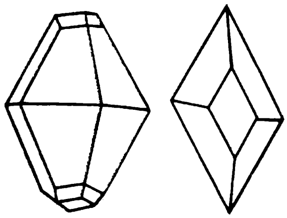
भू-पर्पटी में सल्फर की कुल मात्रा लगभग 0.1% है।

प्राकृत सल्फर में अशुद्धताएँ होती हैं। इन्हें दूर करने के लिये सल्फर के निम्न गलनांक का लाभ उठाया जाता है। लेकिन अयस्क (गन्धक) से गलन द्वारा प्राप्त की गई सल्फर में भी अशुद्धताएँ होती हैं। इसे और अधिक परिशुद्ध करने के लिये परिष्करण भट्टी में इसका आसवन किया जाता है जहाँ सल्फर को क्वथन तक गर्म किया जाता है। सल्फर वाष्प को ईंटों की दीवार वाले कक्ष में भेजा जाता है। आरम्भ में, जब कक्ष ठँडा होता है, सल्फर ठोस बन जाती है, और हल्के पीले रंग के पाउडर के रूप में दीवारों पर इकट्ठी हो जाती है (इसे सल्फर के फूल कहते हैं)। जब कक्ष का ताप 120° सें० से अधिक हो जाता है, तो वाष्प एक द्रव में संघनित हो जाती है जिसे कक्ष से निकाल सांचों में डाल दिया जाता है जिनमें यह ठँडा हो कर छड़ों में बदल जाती है। इस प्रकार छड़ों के रूप में सल्फर प्राप्त होती है।

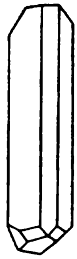
लोह पाइराइट FeS_2, जिसे केवल पाइराइट भी कहते हैं, बहुधात्विक अयस्क, जिसमें ताम्र, ज़िंक तथा अन्य अलौह धातुओं के सल्फर यौगिक होते हैं, सल्फर के महत्वपूर्ण स्रोत हैं। सल्फर की कुछ मात्रा (गैसीय सल्फर) कोयले के कोकन तथा गैसीकरण में बनने वाली गैसों से प्राप्त होती है।

13. सल्फ़र के गुण एवं उपयोग. सामान्य दाब पर सल्फर भंगुर पीले रंग के क्रिस्टल के आकार की होती है जिसका गलनांक 112.8° सें०, तथा घनत्व 2.07 ग्रा०/सें० मी०^3 है। यह जल में विलेय है, तथा कार्बन डाइसल्फाइड, बेन्जीन एवं कई अन्य द्रवों में भली प्रकार विलेय हैं। जब ये विलायक वाष्पित हो जाते हैं, तो सल्फर विलयन से पारदर्शी पीत क्रिस्टल के रूप में पृथक हो जाते हैं। ये क्रिस्टल विषम-लंबाक्ष समुदाय के होते हैं तथा इनकी आकृति अष्टफलकीय होती है, जिसमें कोणों

या किनारों का कुछ भाग प्रायः कटा हुआ होता है जैसा कि (चित्र 8) में है। सल्फर के इस रूपांतरण को विषमलंबाक्ष कहते हैं। यदि गलित सल्फर को धीरे-धीरे ठंडा किया जाये और जब इसका कुछ भाग ठोस हो जाये तथा शेष द्रव को जो अभी ठोस नहीं हो पाया है निष्कासित कर दिया जाये तो विभिन्न आकृति के क्रिस्टल प्राप्त होते हैं। इन अवस्थाओं में पात्र की दीवारों पर अन्दर की ओर से एकनताक्ष समुदाय (चित्र 9) के लम्बे गहरे पीले रंग के सुई-नुमा क्रिस्टलों की परत चढ़ी हुई होती है। सल्फर के इस रूपांतरण को एकनताक्ष कहते हैं। इसका घनत्व 1.96 ग्रा०/सें० मी०^3, गलनांक 119.3° सें० है तथा यह केवल 96° सें० से उच्च ताप पर



चित्र. 8. विषमलंबाक्ष सल्फर के क्रिस्टल।



चित्र 9. एकनताक्ष सल्फर के क्रिस्टल।

ही स्थायी है। निम्न तापमान पर एकनताक्ष सल्फर के क्रिस्टलों का रंग हल्का हो जाता है तथा विषमलंबाक्ष सल्फर के अष्टफलकीय में रूपांतरित हो जाते हैं।

बेन्ज़ीन में सल्फर के विलयनों के हिमांक में कमी के आधार पर सल्फर के आण्विक द्रव्यमान का ज्ञात करना इस निष्कर्ष पर ले आया कि सल्फर के अणु आठ परमाणुओं से बने हैं (S_8)। चक्रीय संरचना वाले इसी प्रकार के S_8 अणु विषमलंबाक्ष तथा एकनताक्ष सल्फर बनाते हैं। अतएव, सल्फर के क्रिस्टलीय रूपांतरणों के गुणों में भिन्नता का कारण अणुओं में परमाणुओं की भिन्न संख्या नहीं है (जैसा कि ऑक्सीजन तथा ओजोन के अणुओं में है), बल्कि क्रिस्टलों की भिन्न संरचना है।

जब सल्फर धीरे-धीरे क्वथनांक तक गर्म की जाती है तो सल्फर में होने वाले परिवर्तन काफी रोचक होते हैं। 112.8° सें० पर इसका गलन हो जाता है तथा यह पीत गतिशील द्रव में रूपांतरित हो जाती है। और अधिक गर्म किये जाने पर यह द्रव अधिक गहरा हो जाता है तथा इसका रंग लाल-भूरा हो जाता है। लगभग 250° सें० पर यह इतना गाढ़ा हो जाता है कि यह पात्र को उल्टा कर देने पर भी नहीं गिरती। 300° सें० पर द्रवित सल्फर पुनः गतिशील हो जाती है, लेकिन इसका रंग गहरा ही रहता है। अंत में, 444.6° सें० पर सल्फर क्वथन करके नारंगी-पीले रंग की वाष्प बनाती है। ठँडा किये जाने पर यही परिघटना व्युत्क्रम में घटती है।

इन परिवर्तनों का निम्न कारण है। 150-160° सें० से अधिक तापमान पर चक्रिक S_8 अणुओं का वियोजन आरम्भ हो जाता है। प्राप्त होने वाले परमाणुओं की शृँखला परस्पर मिलकर लम्बी शृँखला बनाती हैं जिसके कारण से गलित सल्फर की श्यानता काफ़ी अधिक बढ़ जाती है। और अधिक गर्म किये जाने पर इन शृँखलाओं का वियोजन हो जाता है तथा सल्फर की श्यानता पुनः कम हो जाती है।

यदि क्वथन तक गर्म की गई गलित सल्फर की एक महीन धारा शीतल जल में डाली जाये, तो यह मृदु रबड़ जैसे भूरे रंग के द्रव्य में रूपांतरित हो जाएगी जो तंतुओं में खींची जा सकती है। इस रूपांतरण को प्लास्टिक सल्फर कहते हैं। यह कुछ ही घंटों पश्चात् भंगुर बन जाती है, इसका रंग पीला हो जाता है, और धीरे-धीरे यह विषमलंबाक्ष रूपांतरण ग्रहण कर लेती है।

सल्फर वाष्प के अणु में परमाणुओं की सँख्या धीरे-धीरे तापमान के बढ़ने के साथ-साथ कम हो जाती है: $S_8 \rightarrow S_6 \rightarrow S_4 \rightarrow S_2 \rightarrow S$। 800 से 1 400° सें० ताप पर सल्फर वाष्प मुख्यतः द्विपरमाणुक अणुओं से बनी हुई होती है, तथा 1 700° सें० पर परमाणुओं से बनी होती है।

सल्फर एक विशिष्ट अधातु है। यह कई धातुओं के साथ, जैसे ताम्र, लोह, तथा जिंक, प्रत्यक्ष रूप से मिलकर ऊष्मा की अधिक मात्रा उत्सर्जित करती है। यह लगभग सभी अधातुओं के साथ भी मिल जाती है लेकिन उतनी तीव्रता व शीघ्रता से नहीं जितनी कि धातुओं के साथ।

राष्ट्रीय अर्थ-व्यवस्था में सल्फर का उपयोग काफी प्रचलित है। रबड़ उद्योग में अपरिष्कृत रबड़ का संशोधन करने के लिये इसे प्रयुक्त किया जाता है। अन्तिम के बहुमूल्य गुण केवल तभी प्रगट होते हैं जब इसे सल्फर के साथ मिलाकर एक निश्चित तापमान तक गर्म किया जाता है। इस प्रक्रिया को वल्कनीकरण कहते हैं (दे० पृ० 200)। सल्फर की अधिक मात्रा वाली रबड़ को ऐबोनाइट कहते हैं, यह वैद्युत का सुचालक है।

सल्फर के फूल नियत वनस्पति पीड़कों का विनाश करने के लिये प्रयुक्त किये जाते हैं। सल्फर का प्रयोग माचिस, नील (एक नीला वर्णक), कार्बन डाइसल्फाइड, तथा अनेक अन्य पदार्थों को बनाने में होता है। सल्फर के प्रचुर भंडार वाले देशों में इसे सल्फ्यूरिक अम्ल उत्पादन में प्रारम्भिक पदार्थ के रूप में प्रयुक्त किया जाता है।

14. हाइड्रोजन सल्फ़ाइड. सल्फ़ाइड. उच्च ताप पर सल्फर हाइड्रोजन के साथ मिलकर हाइड्रोजन सल्फाइड गैस बनाती है। प्रायः व्यावहारिक रूप में हाइड्रोजन सल्फाइड गैस को बनाने के लिये धातु सल्फाइडों पर तनु अम्लों की अभिक्रिया करायी जाती हैं, उदाहरणतया, लोह (II) सल्फाइड के साथ:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S \uparrow$$

हाइड्रोजन सल्फाइड एक रंगहीन सड़े अण्डों की गंध वाली गैस है। यह वायु की तुलना में अधिक भारी है, तथा $-60.3°$ सें० पर द्रवित और $-85.6°$ सें० पर ठोस बन जाती है। यह नीले रंग की ज्वाला देते हुये वायु में जलती है तथा सल्फर डाइऑक्साइड एवं जल बनाती है:

$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$$

यदि हाइड्रोजन सल्फाइड की ज्वाला में कोई वस्तु जैसे, पोर्सिलेन का प्याला लाया जाय, तो ज्वाला का ताप काफ़ी नीचे आ जाएगा तथा हाइड्रोजन सल्फाइड का उपचयन केवल सल्फर स्वतंत्र करने के लिये होगा जो प्याले पर एक पीत रंग की परत बनाएगी:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$

हाइड्रोजन सल्फाइड शीघ्रता से ज्वलित हो जाती है: वायु के साथ इसका मिश्रण विस्फोट करता है। हाइड्रोजन सल्फाइड एक तीव्र विष है। इस गैस की अल्प मात्रा वाली वायु का लम्बे समय तक श्वसन करने पर भी गंभीर विषायन हो जाता है।

20° सें० पर जल के एक आयतन में हाइड्रोजन सल्फाइड के 2.5 आयतन विलीन हो जाते हैं। जल में अंतिम के विलयन को हाइड्रोजन सल्फाइड जल कहते हैं। हाइड्रोजन सल्फाइड जल को वायु में, विशेषकर प्रकाश में, रखने पर जल शीघ्र ही गंदला हो जाता है, क्योंकि सल्फर पृथक हो जाती है। यह वायु की ऑक्सीजन द्वारा हाइड्रोजन सल्फाइड के उपचयन के फलस्वरूप होता है (दे० अंतिम अभिक्रिया)। जल में हाइड्रोजन सल्फाइड के विलयन में अम्लीय गुण आ जाते हैं।

हाइड्रोजन सल्फाइड एक क्षीण द्विक्षारीय अम्ल है। यह चरणों में वियोजित होता है, प्रथम तरण मुख्य चरण होता है:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- (K_1 = 6 \cdot 10^{-8})$$

इसका अग्रिम वियोजन (द्वितीय चरण) बहुत ही नगण्य मात्रा में घटता है:

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-} (K_2 = 10^{-14})$$

हाइड्रोजन सल्फाइड एक तीव्र अपचायक है। जब इस पर तीव्र उपचायक अभिक्रिया करते हैं, तो यह सल्फर डाइऑक्साइड या सल्फ्यूरिक अम्ल बनाते हुये उपचयन करता है। उपचयन की सीमा निम्न अवस्थाओं पर निर्भर करती है: ताप, विलयन की pH, तथा उपचायक की सान्द्रता। उदाहरणतया, क्लोरीन के साथ अभिक्रिया प्राय: रूप से सल्फ्यूरिक अम्ल के निर्माण पर आकर समाप्त होती है:

$$H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HCl$$

प्रकृति में हाइड्रोजन सल्फाइड ज्वालामुखी गैसों तथा खनिज झरनों के जल में मिलती है। यह मृत प्राणियों एवं वनस्पतियों के प्रोटीनों के क्षय एवं कूड़े के सड़न में भी बनती है।

हाइड्रोजन सल्फाइड के सामान्य लवण सल्फाइड कहलाते हैं। ये अनेक प्रकार से प्राप्त किये जा सकते हैं, जिनमें से एक है–सल्फर के साथ सदृश धातुओं का प्रत्यक्ष सम्पर्क। उदाहरणतया, यदि लोह-चूर्ण तथा पाउडर सल्फर को मिलाया जाये तथा इस मिश्रण को एक ही स्थान पर गर्म किया जाये तो हम सरलता से लोह एवं सल्फर की अभिक्रिया प्रेरित कर सकते हैं जो बाद में एकदम जारी रहती है और ऊष्मा को बहुत अधिक मात्रा में उत्सर्जित करती है:

$$Fe + S = FeS \qquad + 100.4 \text{ कि० जू०}$$

सदृश धातुओं के लवणों के जलीय विलयनों पर हाइड्रोजन सल्फाइड की अभिक्रिया करवाने पर अनेक सल्फाइड प्राप्त किये जा सकते हैं। उदाहरणतया, यदि कॉपर (II) लवण के विलयन में से हाइड्रोजन सल्फाइड गुज़ारी जाये तो कॉपर (II) सल्फाइड का एक काला अवक्षेप प्राप्त होता है:

$$CuSO_4 + H_2S = CuS\downarrow + H_2SO_4$$

कुल आयनी समीकरण है:

$$Cu^{2+} + H_2S = CuS\downarrow + 2H^+$$

हालाँकि इस अभिक्रिया के दौरान अम्ल बनता है, CuS अवक्षेपित होता है: कॉपर (II) सल्फाइड न तो जल में, तथा न ही तनु अम्लों में विलीन होती है। लेकिन जब हाइड्रोजन सल्फाइड लोह (II) लवण के विलयन पर अभिक्रिया करती है तो कोई अवक्षेप प्राप्त नहीं होता–लोह (II) सल्फाइड FeS जल में अविलेय है, लेकिन अम्ल में विलेय है। इस विभेद का कारण है CuS का विलेयता गुणनफल FeS के विलेयता गुणनफल की तुलना में काफी छोटा होता है (दे० तालिका 16, भाग 1, पृ० 287)। अम्लों के साथ धातु सल्फाइडों की अभिक्रियाओं का वर्णन अधिक विवरण में भाग 1, पृ० 304 पर किया गया है।

कुछ सल्फाइड, जैसे Na_2S एवं K_2S जल में विलेय होती हैं। यह स्पष्ट है कि इन्हें सदृश धातुओं के लवणों पर हाइड्रोजन सल्फाइड या अन्य सल्फाइडों की अभिक्रिया करके प्राप्त नहीं किया जा सकता है।

सल्फाइडों की विलेयता में विभेद का विश्लेषिक रासायन में धातुओं के लवणों के विलयनों से धातुओं के क्रमागत अवक्षेपण के लिये प्रयुक्त किया जाता है।

सल्फाइड काफी क्षीण अम्लों के लवण होते हैं, इसीलिये सरलता से इनका जलापघटन होता है। उदाहरणतया, Na_2S जल में वियोजित होकर लगभग पूर्णतया जलापघटित

होता है और अम्लीय लवण – सोडियम हाइड्रोजन सल्फाइड बनाता है :

$$Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaHS + NaOH$$

या

$$S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$$

हाइड्रोजन सल्फाइड वाली वायु एवं जल में सिल्वर तथा कॉपर की वस्तुएँ काली हो जाती है। यह इसीलिए घटता है क्योंकि इन पर क्रमशः सल्फाइड की परत चढ़ जाती है। यहाँ वायु में उपस्थित अथवा जल में विलीन ऑक्सीजन उपचायक है :

$$4Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O$$

यदि किसी सल्फाइड, जैसे सोडियम सल्फाइड, के विलयन को सल्फर के साथ हिलाया जाये तो अन्तिम प्रथम में विलीन हो जाएगी, तथा वाष्पण के पश्चात् अवशेष में सोडियम सल्फाइड के अतिरिक्त सल्फर की अधिक मात्रा वाले यौगिक मिलेंगे Na_2S_2 से Na_2S_5 तक। ऐसे यौगिकों को पॉलीसल्फाइड कहते हैं।

सल्फाइडों में अनेक यौगिक होते हैं जिनकी विभिन्न संरचनाएँ होती हैं। उदाहरणतया, लोह (II) सल्फाइड की संरचना $FeS_{1.01}$ से $FeS_{1.14}$ तक हो सकती है।

प्राकृतिक सल्फाइड अलौह तथा दुर्लभ धातुओं की अयस्कों के आधारभूत भाग होते हैं तथा धात्विकी में इनका उपयोग प्रचलित है। इन में से कुछ को सल्फ्यूरिक अम्ल के उत्पादन में प्रारम्भिक पदार्थ के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। प्राकृतिक पॉली-सल्फाइड – लोह पाइराइट FeS_2 (दे० विभाग 12 एवं 15) भी इसी कार्य में प्रयुक्त किया जाता है। क्षारकों एवं क्षारकीय भू-धातुओं के सल्फाइड रासायनिक एवं हल्के उद्योगों में प्रयुक्त होते हैं। उदाहरणतया, Na_2S, BaS एवं CaS चर्म उद्योग में खाल से बाल उतारते के लिये प्रयुक्त होते हैं। क्षारकीय भू-धातुओं के सल्फाइड, जिंक तथा कैडमियम संदीपकों के आधार हैं (दे० पृ० 340)। कुछ सल्फाइडों में अर्धचालकों के गुण विद्यमान होते हैं तथा इन्हें इलेक्ट्रानिकी में प्रयुक्त किया जाता है।

15. सल्फ़र डाइऑक्साइड. सल्फ्यूरस अम्ल. वायु या ऑक्सीजन में सल्फर के जलने पर सल्फर डाइऑक्साइड बनती है। वायु में धातु साल्फाइड के निस्तापन ("तपाने") से भी यह बनती है। इसका उदाहरण है लोह पाइराइट :

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

यह अभिक्रिया प्रायः उद्योग में सल्फर डाइऑक्साइड बनाने में प्रयुक्त की जाती है (SO_2 बनाने की अन्य औद्योगिक विधियों को पृ० 71 पर देखिये)।

सल्फर डाइऑक्साइड एक रंगहीन गैस है ("सल्फ्यूरस गैस") जिस की तीव्र गंध सल्फर के जलने जैसी होती है। यह शीघ्रता से रंगहीन द्रव में संघनित हो जाती

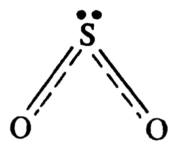
है जो $-10.0°$ सें० पर क्वथित हो जाता है। द्रवित SO_2 के वाष्पण के फलस्वरूप ताप में एकदम कमी हो जाती है ($-50°$ सें० तक)।

सल्फर डाइग्रॉक्साइड जल में भली प्रकार विलेय है (20° सें० पर जल के एक ग्रायतन में SO_2 के लगभग 40 ग्रायतन विलीन हो जाते हैं)। यह ग्रंशत: जल के साथ प्रक्रिया करके सल्फ्यूरस ग्रम्ल बनाती है:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3$$

ग्रत:, सल्फर डाइग्रॉक्साइड सल्फ्यूरस ग्रम्ल का ऐनहाइड्राइड है। ताप में वृद्धि SO_2 की विलेयता को कम कर देती है तथा संतुलन वाम पक्ष की ग्रोर विस्थापित हो जाता है तथा धीरे-धीरे संपूर्ण SO_2 पुन: विलयन से पृथक हो जाती है।

SO_2 का ग्रणु संरचना के ग्राधार पर ग्रोजोन ग्रणु से मिलता है। इसे बनाने वाले परमाणुग्रों की नाभिकाएँ समद्विबाहु त्रिभुज बनाती हैं:



यहाँ सल्फर परमाणु, ग्रोजोन ग्रणु में केन्द्रीय ग्रॉक्सीजन परमाणु की भाँति, sp^2 संकरित ग्रवस्था में होता है, तथा OSO कोण 120° के लगभग होता है। ग्रणु के समतल पर समकोण बनाते हूये ग्रभिविन्यस्त सल्फर परमाणु का p_z-ग्रार्बिटल संकरण में भाग नहीं लेता। इस ग्रार्बिटल तथा समान रूप से ग्रभिविन्यस्त ग्रॉक्सीजन परमाणुग्रों के p_z-ग्रार्बिटल के कारणवश त्रि-केन्द्रीय ग्राबन्ध बनता है। इसे बनाने वाला इलेक्ट्रानी युगल ग्रणु के सभी तीनों परमाणुग्रों की सम्पत्ति होता है।

सल्फर डाइग्रॉक्साइड का उपयोग सल्फ्यूरिक ग्रम्ल के निर्माण में, तथा (काफी कम मात्रा में) तृण, ऊन ग्रौर रेशम को विरंजित करने में, ग्रौर रोगाणुनाशी के रूप में (तहखानों ग्रादि में, शराब के डिब्बों तथा किण्वन टैंकों में) किया जाता है।

सल्फ्यूरस ग्रम्ल H_2SO_3 – काफी ग्रस्थायी होता है। यह केवल जलीय विलयन के रूप में जाना जाता है। जब सल्फ्यूरस ग्रम्ल प्राप्त करने की चेष्टा की जाती है तो यह SO_2 एवं जल में वियोजित हो जाता है। उदाहरणतया, जब सोडियम सल्फाइट पर सांद्रित सल्फ्यूरिक ग्रम्ल की ग्रभिक्रिया की जाती है तो सल्फ्यूरस ग्रम्ल के स्थान पर सल्फर डाइग्रॉक्साइड का उत्सर्जन होता है:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$

सल्फ्यूरस ग्रम्ल के विलयन की वायु के सम्पर्क में न ग्राने से रक्षा करनी ग्रावश्यक है, क्योंकि यह वायु से ग्रॉक्सीजन ग्रवशोषित कर लेता है ग्रौर इसका धीरे-धीरे

सल्फ्यूरिक अम्ल में उपचयन हो जाता है:

$$2H_2SO_3 + O_2 = 2H_2SO_4$$

सल्फ्यूरस अम्ल एक उत्तम अपचायक है। उदाहरणतया, यह स्वतंत्र हैलोजेन का हाइड्रोजन हैलाइडों में अपचयन कर देता है:

$$H_2SO_3 + Cl_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$$

तीव्र उपचायकों के साथ अभिक्रिया करने पर सल्फ्यूरस अम्ल उपचायक की भूमिका भी निभा सकता है। उदाहरणतया, हाइड्रोजन सल्फाइड के साथ इसकी अभिक्रिया मुख्यतः निम्न समीकरण के अनुसार होती है

$$H_2SO_3 + 2H_2S = 3S\downarrow + 3H_2O$$

$$\begin{array}{c|l} 1 & \overset{+IV}{S} + 4e^- = S^0 \\ 2 & \overset{-II}{S} = S^0 + 2e^- \end{array}$$

सल्फ्यूरस अम्ल द्विक्षारीय है $(K_1 \approx 2 \times 10^{-2}, K_2 = 6.3 \times 10^{-8})$ तथा लवणों की दो श्रेणियाँ बनाता है। इसके सामान्य लवण सल्फाइट तथा अम्लीय लवण हाइड्रोजन सल्फाइट (या अम्लीय सल्फाइट*) कहलाते हैं।

अम्ल की भाँति, सल्फाइट तथा हाइड्रोजन सल्फाइट अपचायक हैं। इनका उपचयन सल्फ्यूरिक अम्ल के लवण बनाता है।

सर्वाधिक सक्रिय धातुओं के सल्फाइट निस्तापित होने पर वियोजित हो जाते हैं और सल्फाइड एवं सल्फेट बनाते हैं (असमानुपातन अभिक्रिया):

$$4Na_2SO_3 = Na_2S + 3Na_2SO_4$$

$$\begin{array}{c|l} 3 & \overset{+IV}{S} = \overset{+VI}{S} + 2e^- \\ 1 & \overset{+IV}{S} + 6e^- = \overset{-II}{S} \end{array}$$

पोटैशियम और सोडियम सल्फाइट का उपयोग कुछ पदार्थों के विरंजन में, कपड़ा उद्योग में कपड़े के रंजन में तथा फोटोग्राफी में किया जाता है। $Ca(HSO_3)_2$ का विलयन (यह लवण केवल विलयन में ही मिलता है) लकड़ी को मज़्ज़ा बनाने में प्रयुक्त होता है जिससे बाद में कागज़ तैयार किया जाता है।

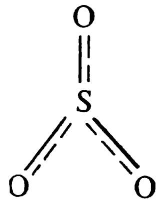
---

* डाइथायोनिक अम्ल $H_2S_2O_4$ का सोडियम लवण – सोडियम डाइथायोनेट $Na_2S_2O_4$ कभी-कभी त्रुटिपूर्णतः सोडियम हाइड्रोजन सल्फाइट कहा जाता है।

16. सल्फ़र ट्राइग्रॉक्साइड. सल्फ्यूरिक ग्रम्ल. सल्फर डाइग्रॉक्साइड ग्रॉक्सीजन ग्राकृष्ट करती है और सल्फर ट्राइग्रॉक्साइड में रूपांतरित हो जाती है। सामान्य ग्रवस्थाग्रों में, यह ग्रभिक्रिया बहुत ही धीमी गति से घटती है। ताप में वृद्धि होने या उत्प्रेरक की उपस्थिति में यह ग्रभिक्रिया ग्रधिक तीव्रता एवं सरलता से घटती है।

सल्फर ट्राइग्रॉक्साइड एक रंगहीन ग्रत्यन्त गतिशील द्रव है जिसका घनत्व 1.92 ग्रा०/से० मी^{3}० होता है। यह 44.7° सें० पर क्वथित होता है तथा इसका हिमांक 16.8° सें० है। काफी समय रखे रहने पर, विशेषत: नमी की विद्यमानता में, यह पदार्थ लम्बे रेशमी क्रिस्टलों में परिवर्तित हो जाता है।

SO_3 के स्वतंत्र ग्रणु (गैसीय ग्रवस्था में) समबाहु त्रिभुज की ग्राकृति में बने होते हैं जिसमें केन्द्र पर सल्फर परमाणु ग्रौर कोणों पर ग्रॉक्सीजन परमाणु होते हैं। SO_2 ग्रणु की भाँति, सल्फर परमाणु sp^2-संकरित ग्रवस्था में होता है; ग्रतएव, SO_2 ग्रणु में सभी चारों परमाणुग्रों की नाभिकाएँ एक ही समतल पर होती हैं, तथा संयोजकता कोण OSO 120° के बराबर होता है:

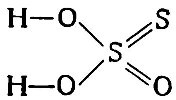


SO_3 ग्रणु में सल्फर परमाणु ग्रॉक्सीजन परमाणु के साथ तीन द्वि-केन्द्रीय σ-ग्राबन्धों एवं एक चतुर्केन्द्रीय: π-ग्राबन्ध के द्वारा ग्राबन्ध बनाता है (SO_2 ग्रणु की संरचना के साथ तुलना कीजिए—दे० विभाग 15)। इसके ग्रतिरिक्त, Cl_2 ग्रणु की भाँति ग्रतिरिक्त सहसंयोजी ग्राबन्धों की संरचना (पृ० 26) ग्रॉक्सीजन परमाणुग्रों के ग्रयुग्मित 2p-इलेक्ट्रानों तथा सल्फर परमाणुग्रों के स्वतंत्र 3d-ग्रार्बिटलों की कीमत पर सम्भव है।

सल्फर ट्राइग्रॉक्साइड सल्फ्यूरिक ग्रम्ल की ऐनहाइड्राइड है: जल के साथ SO_3 की ग्रभिक्रिया के फलस्वरूप ग्रन्तिम बनता है:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 \qquad + 88 \text{ कि० जू०}$$

सल्फ्यूरिक ग्रम्ल के ग्रणु की संरचना निम्न सूत्र के ग्रनुसार है:



ऐनहाइड्रस H_2SO_4 एक रंगहीन तैल द्रव है जिसका हिमांक 10.3° सें० है।

ऐनहाइड्रस सल्फ्यूरिक अम्ल (मोनोहाइड्रेट) गर्म किये जाने पर SO_3 उत्सर्जित करता है, जो वाष्पित हो जाती है। यह तब तक जारी रहता है जब तक कि स्थिर-क्वाथी विलयन प्राप्त नहीं हो जाता, जिसमें 98.3% (द्रव्यमान) H_2SO_4 और 1.7% (द्रव्यमान) जल हों। अंत में भी स्थिरक्वाथी विलयन प्राप्त होता है जब तनु सल्फ्यूरिक अम्ल का आसवन किया जाता है। इस स्थिति में, जब तक अम्ल की सकेन्द्रता 98.3% (द्रव्यमान) नहीं हो जाती, तब तक जल का मुख्यतः आसवन होता रहता है।

जल में सल्फ्यूरिक अम्ल का विलयन हाइड्रेट बनाता है तथा ऊष्मा को बहुत अधिक मात्रा में उत्सर्जित करता है। इस कारणवश, सकेन्द्रित सल्फ्यूरिक अम्ल व जल को मिलाते समय ध्यान देना आवश्यक है। विलयन की गर्म सतही परत से छींटे उछलने को रोकने के लिये आवश्यक है कि सल्फ्यूरिक अम्ल को (चूँकि यह भारी पदार्थ है) जल में थोड़ा-थोड़ा करके या महीन धारा में डाला जाये; कभी-भी अम्ल में जल नहीं डालना चाहिये।

सल्फ्यूरिक अम्ल काफी शीघ्रता से जल वाष्प को अवशोषित कर लेता है तथा इसी लिये इसे गैसों के शुष्कन के लिये प्रयुक्त किया जाता है। जल का अवशोषण करने की इसकी विशेषता इस तथ्य को स्पष्ट करती है कि अनेक कार्बनिक पदार्थ, विशेषकर कार्बोहाइड्रेट (सेलूलोस, शर्करा, आदि) जलकर कोयला बन जाते हैं यदि उन पर सान्द्रित सल्फ्यूरिक अम्ल प्रतिक्रिया करता है। कार्बोहाइड्रेट में हाइड्रोजन व ऑक्सीजन का अनुपात वही होता है जो जल में होता है। सल्फ्यूरिक अम्ल कार्बोहाइड्रेट में से जल बनाने वाली हाइड्रोजन एवं ऑक्सीजन को निकाल देता है; और कार्बन चारकोल के रूप में पृथक हो जाता है।

सान्द्रित सल्फ्यूरिक अम्ल, विशेषकर जब यह गर्म होता है, एक तीव्र उपचायक है। यह HI एवं HBr (लेकिन HCl का नहीं) का उपचयन करके हैलोजेन को स्वतंत्र कर देता है—कार्बन से CO_2, एवं सल्फर से SO_2। इन अभिक्रियाओं को निम्न समीकरणों द्वारा व्यक्त किया जा सकता है:

$$8HI + H_2SO_4 = 4I_2 + H_2S\uparrow + 4H_2O$$

$$2HBr + H_2SO_4 = Br_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$C + 2H_2SO_4 = CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$S + 2H_2SO_4 = 3SO_2\uparrow + 2H_2O$$

धातुओं पर सल्फ्यूरिक अम्ल की अभिक्रिया भिन्न होती है व इसकी सान्द्रता पर निर्भर करती है। तनु सल्फ्यूरिक अम्ल अपने हाइड्रोजन आयनों के साथ धातुओं का उपचयन कर देता है। इसीलिये यह केवल उन धातुओं के साथ अभिक्रिया करता है

जो विद्युत्-वाहक श्रेणी में हाइड्रोजन से पहले आते हैं, जैसे

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2 \uparrow$$

लेकिन लेड तनु अम्ल में अविलेय है क्योंकि बनने वाला लवण $PbSO_4$ अविलेय है।

सान्द्रित सल्फ्यूरिक अम्ल केवल सल्फर (VI) की उपस्थिति के कारण उपचायक है। विद्युत्-वाहक श्रेणी में सिल्वर सहित यह सिल्वर तक सभी धातुओं का उपचयन करता है। धातुओं की सक्रियता एवं अवस्थाओं पर निर्भर करते हुये (अम्ल की सान्द्रता, तापमान, इत्यादि पर) इसके अपचयन उत्पाद भिन्न होते हैं। जब यह कम सक्रिय धातुओं के साथ अभिक्रिया करता है, जैसे कॉपर के साथ, तो अम्ल SO_2 में उपचयित हो जाता है:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

जब यह अधिक सक्रिय धातुओं के साथ अभिक्रिया करता है तो अपचयन उत्पाद या SO_2 हो सकते हैं, या स्वतंत्र सल्फर अथवा हाइड्रोजन सल्फाइड। उदाहरणतया, जिंक के साथ निम्न अभिक्रियाएँ सम्भव हैं:

$$Zn + ?H_2SO_4 = ZnSO_4 + SO_2 \uparrow + 2H_2O$$

$$3Zn + 4H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + S \downarrow + 4H_2O$$

$$4Zn + 5H_2SO_4 = 4ZnSO_4 + H_2S \uparrow + 4H_2O$$

लोह पर सल्फ्यूरिक अम्ल की अभिक्रिया विभाग 128 में देखिये।

सल्फ्यूरिक अम्ल एक तीव्र द्विक्षारीय अम्ल है। माध्यमिक सान्द्रता वाले विलयनों में प्रथम चरण में यह वस्तुतः पूर्णतः विलीन हो जाता है:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO^-_4$$

द्वितीय चरण में अभिक्रिया कम होती है:

$$HSO^-_4 \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$$

द्वितीय चरण में सल्फ्यूरिक अम्ल का वियोजन स्थिरांक, जिसे आयनों की सक्रियता में व्यक्त किया गया है; $K_2 = 10^{-2}$।

चूँकि यह द्विक्षारीय अम्ल है, सल्फ्यूरिक अम्ल लवणों की दो श्रेणियाँ बनाता है—सामान्य एवं अम्लीय लवण। सामान्य लवण सल्फेट कहलाते हैं, तथा अम्लीय हाइड्रोजन सल्फेट (इसका पूर्व नाम द्विसल्फेट था)।

सल्फ्यूरिक अम्ल के अधिकाँश लवण जल में काफ़ी विलेय होते हैं। बेरीयम के सल्फेट $BaSO_4$ स्ट्रोन्टियम के सल्फेट $SrSO_4$ तथा लेड के सल्फेट $PbSO_4$ व्यावहारिक रूप से अविलेय होते हैं। कैल्सियम सल्फेट केवल थोड़ा-सा विलीन होता है। $BaSO_4$

का विलेयता गुणाँक 1.1×10^{-10} है, $SrSO_4$ का 3.2×10^{-7}, $PbSO_4$ का 1.6×10^{-8} तथा $CaSO_4$ का 1.3×10^{-4} है।

बेरियम सल्फेट न केवल जल में, बल्कि तनु अम्लों में भी अविलेय हैं। इसीलिये किसी विलयन के साथ बेरियम लवण की अभिक्रिया के फलस्वरूप बनने वाला अम्लों में अविलेय श्वेत अवक्षेपण इस बात की ओर इंगित करता है कि विलयन में SO_4^{2-} आयन विद्यमान है :

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4 \downarrow$$

अतः, विलेय बेरियम लवण अभिकर्मक होते हैं जो सल्फेट आयनों की विद्यमानता सिद्ध करते हैं।

सल्फ्यूरिक अम्ल के सर्वाधिक महत्त्वपूर्ण लवण निम्न हैं।

सोडियम सल्फेट Na_2SO_4. यह जल के अणुओं के साथ जलीय विलयनों से क्रिस्टलित हो जाता है ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$)। इस रूप में इसे डच रसायनज्ञ एवं चिकित्सक जोहान ग्लाउबर के नाम के आधार पर ग्लाउबर लवण कहते हैं जिसने इसे सर्वप्रथम सोडियम क्लोराइड द्वारा सल्फ्यूरिक अम्ल की अभिक्रिया करके प्राप्त किया था। निर्जलीय लवण को काँच बनाने में प्रयुक्त किया जाता है।

पोटैशियम सल्फेट K_2SO_4. यह रंगहीन क्रिस्टलों से बना है जो जल में काफी विलेय हैं। यह अनेक द्वि-लवण बनाता है जिसमें फिटकरी सम्मिलित है (नीचे पढ़िये)।

मैग्नीशियम सल्फेट $MgSO_4$ समुद्री जल में पाया जाता है। विलयनों से यह हाइड्रेट $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ के रूप में क्रिस्टलित होता है।

कैल्सियम सल्फेट $CaSO_4$. यह प्रकृति में बहुत अधिक मात्रा में खनिज जिप्सन $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ के रूप में मिलता है। 150-170° सें० पर गर्म करने पर यह क्रिस्टल के जल का 3/4 वाँ भाग खो देता है तथा पैरिस के प्लास्टर में रूपांतरित हो जाता है ($2CaSO_4 \cdot H_2O$)। जल के साथ मिला कर डो बनाने से पैरिस का प्लास्टर शीघ्रता से जम जाता है तथा $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ में पुनः रूपांतरित हो जाता है। इस गुण के कारणवश् जिप्सम ढालन साँचे, अनेक वस्तुओं के प्रतिकृतियों तथा दीवारों एवं छतों पर प्लास्टर को लगाने में प्रयुक्त किया जाता है। इससे बनी हुई पट्टियों को शल्य-चिकित्सा में टूटी हुई हड्डियों को उनके स्थान पर रखने के लिये प्रयुक्त किया जाता है।

निर्जलीय कैल्सियम सल्फेट को ऐनहाइड्राइट कहते हैं।

विट्रियल. कापॅर, लोह, जिंक तथा कुछ अन्य धातुओं, जिनमें क्रिस्टलन का जल विद्यमान होता है, के सल्फेट को प्रायः विट्रियल कहा जाता है।

नीला विट्रियल $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ नीले क्रिस्टल बनाता है। यह धातुओं पर कॉपर के विद्युत्-लेपन में, कुछ खनिज रंजकों को तैयार करने के लिये, तथा अन्य कॉपर

यौगिकों के उत्पादन में प्राथमिक पदार्थ के रूप में प्रयुक्त होता है। कृषि में, नीले विट्रियल का तनु विलयन पौधों पर छिड़कने तथा बोने से पहले अनाज के बीजों के संसाधन में प्रयुक्त किया जाता है ताकि हानिजनक फंजाइ के वीजाणु नष्ट हो जायें। हरित विट्रियल $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ के लिये पृ० 422 देखिये।

ऐलम. जब ऐलुमिनियम सल्फेट $Al_2(SO)_3$ के विलयन में पोटैशियम सल्फेट K_2SO_4 का विलयन मिलाया जाता है और इस द्रव्य को क्रिस्टलित किया जाता है, तो $K_2SO_4 \cdot Al(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ या $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ संरचना वाले सुन्दर रंगहीन क्रिस्टल बनते हैं। इस यौगिक को सामान्य अथवा पोटैशियम ऐलम कहते हैं तथा यह सल्फ्यूरिक अम्ल और पोटैशियम एवं ऐलुमिनियम धातुओं का द्वि-लवण है (पोटैशियम ऐलम के उपयोगों के लिये पृ० 359 देखिये)।

द्वि-लवण केवल ठोस अवस्था में होते हैं। पोटैशियम ऐलम के जलीय विलयन में K^+, Al^{3+} तथा SO_4^{2-} आयन विद्यमान होते हैं।

ऐलम में त्रिसंयोजी धातु हो सकते हैं, जैसे ऐलुमिनियम के स्थान पर लोह तथा क्रोमियम, और पोटैशियम के स्थान पर सोडियम अथवा अमोनियम। इसका उदाहरण है क्रोम (या पोटैशियम क्रोम) ऐलम $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$.।

द्विसल्फ्यूरिक अम्ल. ओलियम सल्फ्यूरिक अम्ल में सल्फर ट्राइआक्साइड के विलयन को ओलियम कहते हैं। उद्योग में इसका उपयोग काफ़ी प्रचलित है; उदाहरणतया, इसे पैट्रोलियम उत्पादों के संशोधन में तथा कुछ रंजकों एवं विस्फोटकों के उत्पादन में प्रयुक्त किया जाता है।

ओलियम में, SO_3 अणुओं का कुछ भाग सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ मिलकर द्विसल्फ्यूरिक अम्ल $H_2S_2O_7$ बनाता है (इसका पुराना नाम पायरोसल्फ्यूरिक अम्ल है) :

$$SO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows H_2S_2O_7$$

ओलियम को ठँडा करने पर द्विसल्फ्यूरिक अम्ल रंगहीन क्रिस्टलों के रूप में पृथक हो जाता है।

द्विसल्फ्यूरिक अम्ल के लवण – द्विसल्फेट – हाइड्रोजन सल्फेट को गर्म करके प्राप्त किये जाते हैं। जैसे :

$$2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O$$

गलनाँक से अधिक गर्म किये जाने पर द्विसल्फेट वियोजित हो जाते हैं तथा SO_3 उत्सर्जित करके सल्फेट में रूपांतरित हो जाते हैं :

$$K_2S_2O_7 = SO_3 + K_2SO_4$$

17. सल्फ्यूरिक अम्ल का उत्पादन एवं उपयोग. सल्फ्यूरिक अम्ल का व्यावसायिक उत्पादन सल्फर डाइआक्साइड SO_2 का ट्राइऑक्साइड में उपचयन करके अन्तिम की जल के साथ अभिक्रिया करके किया जाता है।

अम्ल के उत्पादन के लिये आवश्यक सल्फर डाइऑक्साइड अनेक विधियों द्वारा प्राप्त की जाती है। इनमें सबसे अधिक प्रचलित विधि है लोह पाइराइट का अतिरिक्त वायु के साथ भर्जन करना (दे० पृ० 63)।

सोवियत संघ में लोह पाइराइट के स्थान पर फ्लोटेशन पाइराइड Flotation Pyrite—कॉपर अयस्क के फ्लोटेशन में प्राप्त होने वाला एक उत्पाद जिसमें कॉपर की मात्रा कम होती है—अथवा कोयला पाइराइट प्रयुक्त की जाती है जो कोयले के सान्द्रन में प्राप्त होता है तथा जिसमें सल्फर की मात्रा अधिक होती है।

लोह पाइराइट ("भर्जित पाइराइट") के भर्जन में प्राप्त होने वाली लोह (III) ऑक्साइड भट्टी से अलग की जाती है तथा इसे लोह के उत्पादन में प्रयुक्त किया जा सकता है, जबकि सल्फर डाइऑक्साइड व वायु की ऑक्सीजन तथा नाइट्रोजन के मिश्रण को संशोधन उपकरणों में से गुज़ारा जाता है जहाँ इसे रेत कणों एवं विशुद्धियों से पृथक किया जाता है।

सल्फर को जलाकर भी सल्फर डाइआक्साइड प्राप्त की जाती है। इस स्थिति में, एक गैस प्राप्त होती है जो हानिकारक विशुद्धियों से स्वतंत्र होती है। अतएव संशोधन उपकरणों की आवश्यकता नहीं रहती जिससे सल्फ्यूरिक अम्ल का उत्पादन काफ़ी सरल हो जाता है।

सल्फर डाइऑक्साइड का महत्वपूर्ण स्रोत अलौह धात्विक कारखानों की अपशिष्ट गैसें हैं। इस स्रोत का महत्व इस बात से समझा जा सकता है कि एक टन कॉपर के उत्पादन में 7.5 टन SO_2 बनती है जिससे 10 टन सल्फ्यूरिक अम्ल बनाया जा सकता है।

सल्फर की काफी मात्रा वाले कोयले के दहन के फलस्वरूप प्राप्त होने वाली अपशिष्ट गैसों से SO_2 की काफी अधिक मात्रा प्राप्त की जाती है।

SO_2 के उत्पादन के अन्य प्राथमिक पदार्थ हैं: जिप्सम $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ एवं एनहाइड्राइट $CaSO_4$। ये खनिज 1350–1400° सें० पर वियोजित होकर SO_2 बनाते हैं:

$$2CaSO_4 = 2CaO + 2SO_2 + O_2$$

यदि जिप्सम को नियम अनुपात में लोह (III) ऑक्साइड Fe_2O_3, ऐलुमिनियम ऑक्साइड Al_2O_3 तथा सिलिका SiO_2 के साथ मिलाकर निस्तापित किया जाये तो सल्फर डाइऑक्साइड के साथ-साथ सीमेंट भी प्राप्त होती है।

सल्फ्यूरिक अम्ल के उत्पादन में SO_2 के उपचयन के लिये दो प्रक्रियाएँ प्रयोग की जाती हैं: संस्पर्श प्रक्रम तथा कक्ष प्रक्रम।

संस्पर्श प्रक्रम में ऑक्सीजन सल्फर डाइऑक्साइड के साथ मिल जाती है जब ये गैसें एक उपयुक्त उत्प्रेरक के साथ सम्पर्क में लायी जाती हैं। इस प्रक्रम की सफलता

के लिये अनिवार्य अवस्था है प्रतिक्रिया गैसों से विशुद्धियों का संपूर्ण निष्कासन, क्योंकि कुछ पदार्थों की नगण्य मात्रा भी (जैसे, आर्सेनिक, फास्फोरस इत्यादि के यौगिक) उत्प्रेरक को "दूषित" कर देगी तथा इस कारणवश् उत्प्रेरक की सक्रियता शीघ्रता से कम हो जाएगी।

SO_2 के उपचयन के लिये वेनेडियम पेन्टाग्राक्साइड V_2O_5 प्रयुक्त की जाती है।

संस्पर्श प्रक्रम द्वारा सल्फ्यूरिक अम्ल के उत्पादन में संशोधन के पश्चात् सल्फर डाइग्रॉक्साइड तथा वायु का मिश्रण एक हीटर में से गुज़रता है, जिसमें संस्पर्श उपकरण से निकलने वाली गैसें प्रयुक्त की जाती हैं; तथा फिर संस्पर्श उपकरण में प्रवेश करता है। SO_2 का SO_3 में उपचयन उत्प्रेरक पर होता है तथा इसमें काफी अधिक ऊष्मा उत्सर्जित होती है:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3 \qquad + 197 \text{ कि॰ जू॰}$$

मिश्रण में ऑक्सीजन की मात्रा में वृद्धि होने से SO_3 का उत्पादन बढ़ जाता है जिससे सतुलन दायीं ओर विस्थापित हो जाता है। 450° सें॰ ताप तथा मिश्रण में अतिरिक्त ऑक्सीजन होने पर SO_2 के SO_3 में परिवर्तन की डिग्री 95 से 97% तक हो जाती है।

संस्पर्श प्रक्रम में प्राप्त होने वाली सल्फर ट्राइऑक्साइड 96–98% सल्फ्यूरिक अम्ल में से गुज़ारी जाती है जो SO_3 द्वारा सतृप्त होकर ओलियम में रूपांतरित हो जाता है।

रूस में सल्फ्यूरिक अम्ल का सर्वप्रथम उत्पादन सस्पर्श प्रक्रम द्वारा पीटर्सबर्ग में तेन्तेलेव कारखाने (इसका वर्तमान नाम है "क्रासनी ख़ीमीक" कारखाना) में किया गया था। इस कारखाने के रसायनज्ञों द्वारा बनाया गया "तेन्तेलेव तंत्र" अपने समय का सबसे विकासशील तंत्र था और इसे समस्त विश्व में मान्यता प्राप्त हुई। इस तंत्र को प्रयुक्त करके संस्पर्श कारखाने अनेक देशों में, जापान तथा अमेरिका सहित, बनाये गये।

कक्ष प्रक्रम. सल्फ्यूरिक अम्ल के उत्पादन के लिये संस्पर्श प्रक्रम अपेक्षाकृत हाल ही में प्रयुक्त किया गया है। इससे पूर्व सल्फ्यूरिक अम्ल का उत्पादन केवल कक्ष प्रक्रम द्वारा ही किया जाता था, जिसमें सल्फर जाइऑक्साइड का उपचयन जल की उपस्थिति में नाइट्रोजन डाइऑक्साइड NO_2 द्वारा किया जाता है।

गैसीय नाइट्रोजन डाइऑक्साइड सल्फर डाइऑक्साइड के साथ निम्न प्रकार अभिक्रिया करती है:

$$SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO$$

अपनी ऑक्सीजन का कुछ भाग SO_2 को देकर NO_2 एक अन्य गैस – नाइट्रोजन मोनोऑक्साइड NO_2 – में रूपांतरित हो जाती है। यह वायु की ऑक्सीजन के साथ

अभिक्रिया करके पुनः नाइट्रोजन डाइऑक्साइड बनाती है:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

जो NO की नई मात्रा का उपचयन करती है।

अतः, सल्फ्यूरिक अम्ल के उत्पादन में NO वस्तुतः एक उत्प्रेरक है जो सल्फर डाइऑक्साइड की उपचयन प्रक्रिया को त्वरित करता है।

रासायनिक उद्योग सल्फ्यूरिक अम्ल की अनेक कोटियाँ बनाता है। इनमें विभेद सान्द्रता तथा विशुद्धियों की मात्रा में होता है। प्राप्त होने वाले सल्फ्यूरिक अम्ल के अधिकाँश भाग की सान्द्रता 91–94% तथा घनत्व 1.825–1.84 ग्रा०/सें० मी०^3 होता है।

सल्फ्यूरिक अम्ल आधारभूत रासायनिक उद्योग का एक सबसे महत्वपूर्ण उत्पाद है जो अम्लों, क्षारकों, लवणों, खनिज उर्वरकों तथा क्लोरीन के उत्पादन के लिये उत्तरदायी है। सल्फ्यूरिक अम्ल का सबसे अधिक उपयोग खनिज अर्वरकों के उत्पादन में होता है। यह अनेक अन्य अम्लों के उत्पादन में भी प्रयुक्त किया जाता है, तथा इसकी अधिक मात्रा का उपयोग कार्बनिक संश्लेषण में, विस्फोटकों के उत्पादन में, मिट्टी के तेल, पेट्रोलियम तेल, कोक – रासायनिक उद्योग के उत्पादों (बेंजीन, टॉलूईन) के संशोधन में, पेन्ट बनाने में तथा लोह धातुओं के अम्लोपचार में किया जाता है।

अक्तूबर समाजवादी क्राँति से पूर्व रूस में अन्य देशों की तुलना में सल्फ्यूरिक अम्ल का उत्पादन नगण्य था। 1913 में सभी कारखानों का कुल उत्पादन केवल 145 000 टन था।

लेकिन क्राँति के पश्चात् स्थिति एकदम बदल गई। पुराने कारखानों का विकास किया गया तथा नई मशीनें लगायी गई। सल्फ्यूरिक अम्ल उद्योग के लिये कच्चे पदार्थों का स्थानीय आधार बनाया गया तथा अनेक नए कारखानों का निर्माण किया गया। इससे सल्फ्यूरिक अम्ल के उत्पादन में काफ़ी वृद्धि सम्भव हुई:

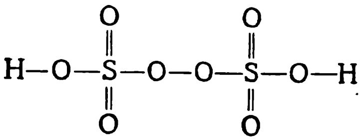
वर्ष	1940	1964	1980
उत्पादन, (हजार टन में)	1587	7647	23000

18. परसल्फ्यूरिक अम्ल. सल्फ्यूरिक अम्ल के 50% विलयन के विद्युत्-अपघटन में हाइड्रोजन आयन अपना आवेश कैथोड पर दे देते हैं तथा HSO_4^- आयन ऐनोड पर दे देते हैं। अपना आवेश छोड़ने के बाद ये आयन युगलों में जुड़कर परसल्फ्यूरिक अम्ल $H_2S_2O_8$ बनाते हैं:

$$2HSO_4^- = H_2S_2O_8 + 2e^-$$

परसल्फ्यूरिक अम्ल हाइड्रोजन परऑक्साइड का व्युत्पन्न है तथा वैद्युत्रासायनिक विधियों द्वारा अन्तिम के निर्माण में मध्यवर्ती पदार्थ है (दे० विभाग 3)। इसकी

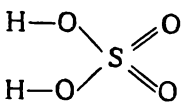
संरचना निम्न सूत्र द्वारा व्यक्त की जा सकती है:



हाइड्रोजन परऑक्साइड की भाँति यहाँ सहसंयोजी आबन्ध द्वारा दो ऑक्सीजन परमाणु आबंधित हैं जो परऑक्साइडों की लाक्षणिक "शृँखला" बनाते हैं। ऐसे अम्लों को सामान्य नाम परअम्ल दिया गया है, तथा सल्फर के अतिरिक्त अनेक अन्य तत्त्वों के लिये भी ज्ञात हैं। परअम्लों के अध्ययन पर ल० पीसारझेवस्की * ने काफ़ी समय व्यतीत किया। इस क्षेत्र में इनके शोधकार्य के लिये रसायन इनका आभारी है। परऑक्साइडों की भाँति सभी परअम्लों में उपचयन गुण विद्यमान होते हैं।

परसल्फ्यूरिक अम्ल के लवण – परसल्फेट – कुछ तकनीकी कार्यों में विरंजक के रूप में तथा प्रयोगशाला में उपचायक के रूप में प्रयुक्त होते हैं।

19. **थायोसल्फ्यूरिक अम्ल.** यदि सल्फर के साथ सोडियम सल्फर Na_2SO_3 के जलीय विलयन का क्वथन किया जाये, और अतिरिक्त सल्फर का फिल्टरन कर दिया जाये व विलयन को ठँडा किया जाये, तो एक नए पदार्थ के रंगहीन पारदर्शी क्रिस्टल विलयन से पृथक् हो जाएगें जिनकी संरचना निम्न सूत्र द्वारा व्यक्त की गई है: $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ यह पदार्थ थायोसल्फ्यूरिक अम्ल $H_2S_2O_3$ का सोडियम लवण है **। थायोसल्फ्यूरिक अम्ल का संरचना सूत्र है:



---

* लेव व्लादीमीरोवीच पीसारझेवस्की (1874-1938) एक अद्वितीय वैज्ञानिक तथा अध्यापक थे जिन्होंने साहस के साथ रासायनिक प्रक्रियाओं का अध्ययन करने तथा समझने के लिये भौतिकी का प्रयोग किया। इनके सर्वाधिक महत्त्वपूर्ण कार्य निम्न क्षेत्रों में थे: परऑक्साइड तथा परअम्ल, विलयनों के सिद्धांत, इलैक्ट्रानी सिद्धांत का रसायन पर उपयोग, गैल्वेनी सेल का सिद्धांत।

** वे पदार्थ, जिन्हें ऑक्सीजन वाले अम्लों सें उनमें ऑक्सीजन के अंशतः अथवा पूर्णतः सल्फर द्वारा प्रतिस्थापन के कारण बना हुआ माना जाता है, थायोअम्ल कहलाते हैं तथा इनके सदृश लवण थायोलवण कहलाते हैं। विशेषकर, थायोसल्फ्यूरिक अम्ल को सल्फ्यूरिक अम्ल कहा जा सकता है जिसके अणु में एक ऑक्सीजन परमाणु के स्थान पर सल्फर परमाणु होता है। इसीलिये $H_2S_2O_3$ को "थायोसल्फ्यूरिक अम्ल" कहना एक प्रथा है।

थायोसल्फ्यूरिक अम्ल अस्थायी है। यह सामान्य ताप पर भी वियोजित हो जाता है। इसके लवण-थायोसल्फेट काफ़ी अधिक स्थायी होते हैं। इनमें सबसे अधिक उपयोगी सोडियम थायोसल्फेट $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ है।

जब सोडियम थायोसल्फेट के विलयन में अम्ल, जैसे हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, मिलाया जाता है, तो सल्फर डाइऑक्साइड की गंध आती है तथा कुछ समय पश्चात सल्फर के अवक्षेपण के कारण द्रव गँदला हो जाता है।

स्पष्टतया, पहले थायोसल्फ्यूरिक अम्ल बनता है:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = H_2S_2O_3 + 2NaCl$$

तथा फिर इसका वियोजन निम्न समीकरण के अनुसार होता है:

$$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 \uparrow + S \downarrow$$

सोडियम थायोसल्फेट के गुणों के अध्ययन किये जाने से यह निष्कर्ष निकला कि इसमें सल्फर परमाणु विभिन्न उपचयन अवस्था में स्थित हैं: इनमें एक की उपचयन संख्या $+4$ है तो दूसरे की 0।

सोडियम थायोसल्फेट अपचायक है। क्लोरीन, ब्रोमीन तथा अन्य तीव्र उपचायक इसे या तो सल्फ्यूरिक अम्ल में या इसके लवण में उपचयित कर देते हैं। इसका उदाहरण है:

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2H_2SO_4 + 2NaCl + 6HCl$$

क्षीण उपचायकों द्वारा सोडियम थायोसल्फेट का उपचयन अन्य प्रकार होता है। उदाहरणतया, आयोडिन सोडियम थायोसल्फेट का उपचयन टेट्राथायोनिक अम्ल $H_2S_4O_6$ में करती है:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

यह अभिक्रिया कुछ उपचायकों एवं अपचायकों की मात्रा ज्ञात करने के लिये संख्यात्मक रासायनिक विश्लेषण (आयोडोमीटरी) की एक विधि का आधार है।

टैट्राथायोनिक अम्ल $H_2S_4O_6$ पॉलीथायोनिक अम्लों में से एक है। ये द्विक्षारीय अम्ल होते हैं जिनका सामान्य सूत्र $H_2S_xO_6$ होता है जिसमें x का मूल्य 2 से 6 तथा सम्भवतः और अधिक हो सकता है। पॉलीथायोनिक अम्ल काफी अस्थायी होते हैं तथा केवल जलीय विलयनों में पाये जाते हैं। पॉलीथायोनिक अम्लों के लवण—पॉलीथायोनेट—अधिक स्थायी होते हैं। इनमें से कुछ क्रिस्टलों के रूप में प्राप्त किये गये हैं।

सोडियम थायोसल्फेट फोटोग्राफी में स्थायीकरण लवण के रूप में (दे० पृ० 288), कपड़ा उद्योग में कपड़ा विरंजन के बाद क्लोरीन की शेष मात्रा को पृथक करने के लिये, औषधि, व पशु-चिकित्सा में प्रयुक्त होता है।

20. सल्फ़र के हैलोजेन यौगिक. गलित सल्फर में से क्लोरीन गुज़ारने पर सल्फर (I) क्लोराइड बनती है जो 137° सें० पर क्वथित हो जाने वाला एक द्रव है। इस पदार्थ का आण्विक द्रव्यमान, जो इसकी वाष्प के घनत्व से स्पष्ट है, सूत्र S_2Cl_2 के सदृश है तथा इसीलिये इसका नाम डाइसल्फर डाइक्लोराइड है।

डाइसल्फर डाइक्लोराइड सल्फर की 66% तक मात्रा (द्रव्यमान) विलीन कर लेता है। जल S_2Cl_2 का वियोजन कर देता है तथा सल्फर डाइक्लोराइड, हाइड्रोजन क्लोराइड, तथा हाइड्रोजन सल्फाइड बनते हैं:

$$S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2 + H_2S + 2HCl$$

डाइसल्फर डाइक्लोराइड रबड़ के वल्कनीकरण में प्रयुक्त किया जाता है।

दो अन्य सल्फर क्लोराइड होते हैं (SCl_4 तथा SCl_2) जिनका कोई व्यावहारिक महत्त्व नहीं है। फ्लुओरीन के साथ सल्फर गैसीय सल्फर हैक्साक्लोराइड SF_6 तथा ब्रोमीन के साथ डाइसल्फर डाइब्रोमाइड S_2Br_2 बनाती है।

21. सिलीनियम (Selenium) **तथा टैल्यूरियम** (Tellurium). प्रकृति में सिलीनियम कम मिलता है। भू-पर्पटी में इसकी मात्रा 0.000 06% (द्रव्यमान) है। इसके यौगिक विशुद्धियों के रूप में प्राकृतिक धातु सल्फाइडों (PbS, FeS_2, आदि) में पाये जाते हैं। अतएव, सल्फ्यूरिक अम्ल के उत्पादन, कॉपर का विद्युत्-अपघटन संशोधन तथा कुछ अन्य प्रक्रमों में प्राप्त होने वाले अवशेष से सिलीनियम निकाला जाता है।

टैल्यूरियम एक दुर्लभ तत्त्व है। भू-पर्पटी में इसकी मात्रा केवल 0.000 001% (द्रव्यमान) है।

सल्फर की भाँति, सिलीनियम अनेक अपररूपी स्वरूप स्वतंत्र अवस्था में बनाता है। जिनमें सर्वाधिक प्रचलित हैं–अक्रिस्टलीय सिलीनियम, एक लाल भूरा पाउडर, तथा ग्रे (भूरा) सिलीनियम, जो धात्विक द्युति वाले भंगुर क्रिस्टल बनाता है। टैल्यूरियम भी अक्रिस्टलीय स्वरूप का तथा ग्रे (भूरे) क्रिस्टल की भांति हल्का, जिनमें धात्विक द्युति होती है, होता है।

सिलीनियम एक लाक्षणिक अर्ध-चालक है (दे० विभाग 76)। अर्ध-चालक के रूप में इसका विशेषकर महत्त्वपूर्ण गुण हैं प्रदीप्त होने पर इसकी वैद्युत्चालकता में तीव्र वृद्धि (सिलीनियम तथा धात्विक चालक के संयोजन के स्थान पर एक अवरोध परत बनती है जो विद्युत-धारा को केवल एक ही दिशा में गुज़रने देती है। इस गुण के कारण सिलीनियम अर्ध-चालक इंजीनियरिंग में अवरोध परत वाले दिष्टकारी तथा फोटोसेल के निर्माण के लिये प्रयुक्त किया जाता है। टैल्यूरियम भी अर्ध-चालक है, लेकिन इसके उपयोग सीमित है। कुछ धातुओं के सिलीनाइडों तथा टैल्यूराइडों में भी अर्धचालक के गुण विद्यमान होने हैं तथा इनका इलेक्ट्रानिकी में उपयोग किया जाता

है। टैल्यूरियम कम मात्रा में लेड के साथ ऐलॉय बनाने के लिये प्रयुक्त किया जाता है ताकि लेड के यांत्रिकीय गुण सुदृढ़ हो सकें। हाइड्रोजन सिलीनाइड H_2Se तथा हाइड्रोजन टैल्यूराइड H_2Te रंगहीन अप्रिय गंध वाली गैसें हैं। इनके जलीय विलयन अम्ल हैं जिनके वियोजन स्थिरांक हाइड्रोजन सल्फाइड की अपेक्षा अधिक उच्च हैं।

रासायनिक गुणों के आधार पर हाइड्रोजन सिलीनाइड तथा हाइड्रोजन टैल्यूराइड हाइड्रोजन सल्फाइड से मिलते हैं। अन्तिम की भाँति, ये तीव्र अपचायक हैं। ये दोनों ही गर्म किये जाने पर वियोजित हो जाते हैं। हाइड्रोजन टैल्यूराइड H_2Se की तुलना में कम स्थायी है: हाइड्रोजन हैलाइड शृंखला की भाँति, $H_2O \rightarrow H_2S \rightarrow H_2Se \rightarrow H_2Te$ शृंखला में अणुओं का स्थायीत्व कम होता है। जल और अम्ल में विलेयता के आधार पर हाइड्रोजन सिलीनाइड तथा हाइड्रोजन टैल्यूराइड के लवण – सिलीनाइड तथा टैल्यूराइड – सल्फाइड की भाँति होते हैं। सिलीनाइडों तथा टैल्यूराइडों पर तीव्र अम्लों द्वारा अभिक्रिया करके हाइड्रोजन सिलीनाइड तथा हाइड्रोजन टैल्यूराइड प्राप्त किये जा सकते हैं।

जब सिलीनियम तथा टैल्यूरियम वायु या ऑक्सीजन में ज्वलित होते हैं तो SeO_2 तथा TeO_2 डाइऑक्साइड प्राप्त होते हैं। ये सामान्य अवस्थाओं में ठोस हैं तथा सिलीनस H_2SeO_3 और टैल्यूरस H_2TeO_3 अम्लों के ऐनहाइड्र हैं। सल्फर डाइआक्साइड के विपरीत SeO_2 तथा TeO_2 मुख्यत: उपचयन गुण प्रदर्शित करते हैं तथा शीघ्रता से स्वतंत्र सिलीनियम एवं टैल्यूरियम में अपचयित हो जाते हैं, जैसे:

$$SeO_2 + 2SO_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + Se \downarrow$$

तीव्र अम्ल सिलीनियम और टैल्यूरियम डाइऑक्साइडों को सिलीनिक H_2SeO_4 तथा टैल्यूरिक H_2TeO_4 अम्लों में परिवर्तित कर देते हैं।

सिलीनिक अम्ल H_2SeO_4 एक तीव्र अम्ल है। सल्फ्यूरिक अम्ल की भाँति, इसकी वाष्पशीलता कम होती है, जल के साथ तेज़ी से मिल जाता है, कार्बनिक पदार्थों का भर्जन कर देता है, तथा इसमें तीव्र उपचयन गुण होते हैं। इसके लवण – सिलीनेट सल्फेट के साथ काफ़ी समानता रखते हैं। इस अम्ल के बेरियम और लेड लवण, अपने सल्फेट प्रतिरूपों की भाँति, अविलेय होते हैं।

टैल्यूरिक अम्ल H_2TeO_4, सिलीनिक तथा सल्फ्यूरिक अम्ल के विपरीत, काफ़ी क्षीण होता है। यह विलयन से आर्थोटैल्यूरिक अम्ल के क्रिस्टलों के रूप में पृथक होता है जिनकी H_6TeO_6 संरचना होती है। यह हैक्साक्षारीय अम्ल है: यह अनेक लवण बनाता है, उदाहरणतया, सिल्वर आर्थोटैल्यूरेट Ag_6TeO_6। गर्म किये जाने पर आर्थोटैल्यूरिक अम्ल जल के दो अणु देता है तथा द्विक्षारीय अम्ल H_2TeO_4 अम्ल में रूपांतरित हो जाता है।

सभी सिलीनियम तथा टैल्यूरियम यौगिक विषैले होते हैं।

अध्याय VI

पाँचवें ग्रुप का मुख्य उपग्रुप

आवर्त सारणी के पाँचवें ग्रुप के मुख्य उपग्रुप में नाइट्रोजन, फास्फोरस, आर्सेनिक, एन्टिमनी तथा बिस्मथ हैं।

चूँकि इन तत्त्वों में परमाणु के संयोजकता स्तर में पाँच इलेक्ट्रान होते हैं, इन्हें कुल मिलाकर अधातु माना गया है। ग्रुप VI तथा VII के सदृश तत्त्वों की अपेक्षा इनमें इलेक्ट्रानों को आकृष्ट करने की योग्यता काफ़ी क्षीण होती हैं। पाँच अन्य संयोजी इलेक्ट्रानों की विद्यमानता के कारण इस उपग्रुप में तत्त्वों की अधिकतम धनात्मक उपचयन सँख्या $+5$ है, तथा अधिकतम ऋणात्मक सँख्या -3 है। अपेक्षाकृत निम्न वैद्युत्-ऋणात्मकता के कारणवश् इन तत्त्वों का हाइड्रोजन के साथ आबन्ध ग्रुप VI तथा VII के तत्त्वों व हाइड्रोजन के आबन्ध की तुलना में कम ध्रुवीय होता है। यही कारण है कि इन तत्त्वों के हाइड्रोजन यौगिक जलीय विलयनों में हाइड्रोजन आयन नहीं छोड़ते, अतएव, इनमें कोई अम्लीय गुण नहीं होते।

नाइट्रोजन उपग्रुप के तत्त्वों के भौतिक तथा रासायनिक गुण गत ग्रुपों की भाँति उसी क्रम में बढ़ती हुई परमाण्वीय संख्या में परिवर्तित होते हैं। चूँकि ऑक्सीजन की तुलना में नाइट्रोजन के अधातु गुण कम प्रत्यक्ष होते हैं, तथा फ्लूओरीन की तुलना में अधिक प्रत्यक्ष होते हैं, तो आगामी तत्त्वों पर आते हुये इनमें धातु गुण प्रगट हो जाते हैं तथा इन गुणों में वृद्धि भी हो जाती है। अन्तिम आर्सेनिक में प्रत्यक्ष हैं, ऐन्टिमनी में इनकी मात्रा लगभग बराबर है, तथा बिस्मथ में धातु गुण अधातु गुणों पर हावी रहते हैं। इस उपग्रुप के तत्त्वों के महत्वपूर्ण गुण तालिका 5 में हैं।

नाइट्रोजन (Nitrogenium)

22. नाइट्रोजन का स्रोत, उत्पादन एवं गुण. प्राकृतिक नाइट्रोजन का अधिकाँश भाग स्वतंत्र अवस्था में होता है। स्वतंत्र नाइट्रोजन वायु का मुख्य घटक है; वायु में इसकी मात्रा 78.2% (आयतन) होती है। यदि चिली देश में प्रशान्त महासागर के तट पर मोटे निक्षेपण को बनाने वाले सोडियम नाइट्रेट $NaNO_3$ को ध्यान में न लिया जाये तो प्रकृति में अकार्बनिक नाइट्रोजन यौगिकों की मात्रा अधिक नहीं

तालिका 5

नाइट्रोजन तथा इसके अनुपों के कुछ नियत गुण

	नाइट्रोजन	फास्फोरस	आर्सेनिक	एंटिमनी	बिस्मथ
परमाणु की संयोजकता इलेक्ट्रानी स्तर की आकृति	$2s^2p^3$	$3s^23p^3$	$4s^24p^3$	$5s^25p^3$	$6s^26p^3$
परमाणु की आयनीकरण ऊर्जा, eV	14.53	10.49	9.82	8.64	7.3
आपेक्षिक वैद्युत ऋणात्मकता	3.07	2.2	2.1	1.8	1.7
परमाण्वीय अर्धव्यास, ना० मी०	0.071	0.13	0.148	0.161	0.182
गलनांक, °सें०	−210.0	44.1*	**	630.5	271.3
क्वथनांक, °सें०	−195.8	257	**	1634	1550
घनत्व ग्रा०/सें० मी०³	0.81³*	1.83*	5.72⁴*	6.68	9.80

* श्वेत फास्फोरस

** 615° सें० पर उर्ध्वपातन हो जाता है

³* −196° सें० पर द्रवित

⁴* ग्रे आर्सेनिक

होती। भूमि में नाइट्रोजन की मात्रा नगण्य होती है जो मुख्यत: नाइट्रिक अम्ल के लवणों के रूप में होती है। लेकिन सभी जीवित जीवों में प्रोटीन नामक मिश्रित कार्बनिक यौगिकों के घटक के रूप में नाइट्रोजन होती है। वनस्पति तथा प्राणि कोशिकाओं में होने वाले प्रोटीनों के रूपांतरण सभी जैव प्रक्रियाओं का आधार बनाते हैं। प्रोटीन के बिना कोई जीवन नहीं है तथा चूंकि प्रोटीन में नाइट्रोजन अनिवार्य है, तो हम प्रकृति में इस तत्त्व की भूमिका का महत्त्व सरलता से समझ सकते हैं।

भू-पर्पटी में नाइट्रोजन की कुल मात्रा (जलमंडल तथा वायुमंडल को मिलाकर) 0.04% (द्रव्यमान) है।

वायु से नाइट्रोजन का उत्पादन मुख्यत: इसे ऑक्सीजन से पृथक करके किया जाता है। उद्योग में इसके लिये विशेष कक्षों में द्रवित वायु का वाष्पण किया जाता है।

प्रयोगशालाओं में प्रायः नाइट्रोजन का प्रयोग अधिक दाब पर सिलिंडर द्वारा या देवार फलास्कों के प्रयोग की सहायता से किया जाता है, नाइट्रोजन को इसके कुछ यौगिकों का वियोजन करके भी प्राप्त किया जा सकता है, जैसे अमोनियम नाइट्राइट NH_4NO_2 के वियोजन के बाद थोड़ा-सा गर्म करने पर नाइट्रोजन उत्सर्जित होती है:

$$NH_4NO_2 = N_2\uparrow + 2H_2O$$

नाइट्रोजन अणु N_2 में परमाणु त्रि-आबन्ध द्वारा बँधे होते हैं। इस अणु की वियोजन ऊर्जा काफ़ी उच्च है (946 कि० जू०/मोल०), तथा अतएव, नाइट्रोजन का तापीय वियोजन केवल काफी अधिक गर्म किये जाने पर ही बढ़ता है। 3 000° सें० पर लगभग 0.1% वियोजित होती है।

नाइट्रोजन एक रंगहीन तथा गंधहीन गैस है जो जल में कम विलेय है। यह वायु से थोड़ी-सी हल्की होती है: एक लीटर नाइट्रोजन का द्रव्यमान 1.25 ग्रा० होता है।

आण्विक नाइट्रोजन निम्न रासायनिक सक्रियता वाला पदार्थ है। सामान्य ताप पर यह केवल लीथियम के साथ अभिक्रिया करती है। नाइट्रोजन की निम्न सक्रियता का कारण इसके अणुओं का उच्च स्थायीत्व है जो नाइट्रोजन के भाग लेने वाली अभिक्रियाओं की उच्च सक्रियण ऊर्जा का आधार बनाता है। गर्म किये जाने पर यह अनेक धातुओं के साथ अभिक्रिया करना आरम्भ करती है–मैग्नीशियम, टाइटेनियम तथा कैल्सियम के साथ। हाइड्रोजन के साथ नाइट्रोजन केवल उच्च ताप व दाब तथा उत्प्रेरक की उपस्थिति में ही अभिक्रिया करती है। ऑक्सीजन के साथ इसकी अभिक्रिया केवल 3 000–4 000° सें० पर आरम्भ होती है।

नाइट्रोजन वायुमंडल में रखे जाने पर जन्तु एकदम नाइट्रोजन द्वारा विषाक्त हो जाने से नहीं बल्कि ऑक्सीजन की अनुपस्थिति से मर जाते हैं।

नाइट्रोजन मुख्यत: अमोनिया तथा अन्य कुछ यौगिकों के संश्लेषण में अभिकारक के रूप में प्रयुक्त होती है। इसे विद्युत्-बल्बों को भरने में, कुछ रासायनिक अभिक्रियाओं की औद्योगिक चालकता में अक्रिय माध्यम बनाने में, तथा दाह्य द्रवों के पम्पन में प्रयुक्त किया जाता है।

23. अमोनिया तथा इसके लवण. नाइट्रोजन हाइड्रोजन के साथ अनेक यौगिक बनाती हैं। इनमें से सबसे अधिक महत्वपूर्ण अमोनिया है जो एक रंगहीन गैस है जिसकी विशेष तीव्र गंध होती है (बूदार लवणों की गंध)।

प्रयोगशाला में प्राय: अमोनिया का उत्पादन अमोनियम क्लोराइड NH_4Cl को बुझे चूने $Ca(OH)_2$ के साथ गर्म करके किया जाता है। निम्न अभिक्रिया घटती है:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3\uparrow$$

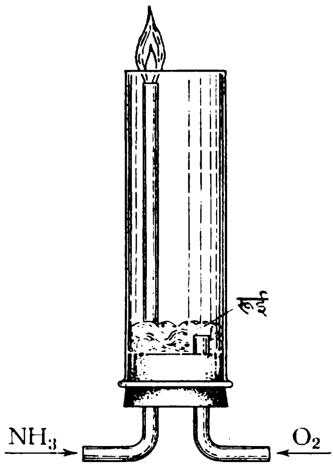
उत्सर्जित अमोनिया में जल वाष्प होती है। इसके शुष्कण के लिये इसे सोडाचूना में से गुज़ारा जाता है (जो चूने तथा सोडियम हाइड्रोक्साइड का मिश्रण है)।

मानक अवस्थाओं में एक लीटर अमोनिया का द्रव्यमान 0.77 ग्रा० होता है। चूँकि यह गैस वायु से हल्की मानी जाती है, इसे विपरीत बर्तन में एकत्रित किया जाता है।

वायुमंडलीय दाब पर −33.4° सें० ताप पर ठँडा किये जाने पर अमोनिया पारदर्शी द्रव में रूपांतरित हो जाती है। अन्तिम का हिमाँक −77.8° सें० है।

ग्रमोनिया ग्रणु की इलेक्ट्रानी संरचना तथा त्रिविम संरचना का ग्रध्ययन भाग 1 में विभाग 43 किया जा चुका है। द्रवित ग्रमोनिया में NH_3 ग्रणु ($\mu = 1.48$ D) परस्पर हाइड्रोजन ग्राबन्धों द्वारा जुड़े हुये हैं। यह ग्रमोनिया के ग्रपेक्षाकृत उच्च क्वथनाँक (-33.4° सें०) का कारण है जो इसके निम्न ग्राण्विक द्रव्यमान (17 à.m.u.) के सदृश नहीं है।

ग्रमोनिया जल में भली प्रकार विलीन हो जाती है: सामान्य ताप पर जल के एक ग्रायतन में ग्रमोनिया के 700 ग्रायतन विलीन हो जाते हैं। एक सान्द्रित विलयन मे NH_3 का 25% (द्रव्यमान) होता है तथा घनत्व 0.91 ग्रा०/सें० मी०^3 होता है। जल में ग्रमोनिया का जलीय विलयन कभी-कभी ग्रमोनिया की स्प्रिट कहलाता है। सामान्य ग्रौषधीय ग्रमोनिया स्प्रिट में NH_3 की मात्रा 10% होती है। ताप में वृद्धि होने पर ग्रमोनिया की विलेयता कम हो जाती है। ग्रतएव, यह सकेन्द्रित विलयन के गर्म किये जाने पर उत्सर्जित होती है। इसका उपयोग प्रयोगशाला में गैसीय ग्रमोनिया की थोड़ी मात्रा प्राप्त करने के लिये किया जाता है।



चित्र 10. एक उपकरण जिसके द्वारा यह दिखाया जाता है कि ग्रॉक्सीजन में ग्रमोनिया कैसे ज्वलित होता है।

निम्न ताप पर -79° सें० गलनाँक वाला क्रिस्टलीय हाइड्रेट $NH_3 \cdot H_2O$ ग्रमोनिया विलयन से पृथक् किया जा सकता है। $2NH_3 \cdot H_2O$ संरचना वाला क्रिस्टलीय हाइड्रेट ज्ञात है। इन हाइड्रेटों में ग्रमोनिया तथा जल के ग्रणु हाइड्रोजन ग्राबन्धों द्वारा ग्राबन्धित होते हैं।

ग्रमोनिया रासायनिक रूप से काफ़ी सक्रिय है। यह ग्रनेक पदार्थों के साथ ग्रभिक्रिया करती है। चूँकि ग्रमोनिया में नाइट्रोजन की निम्नतम उपचयन सँख्या है (–3), तो ग्रमोनिया में केवल ग्रपघटन गुण विद्यमान है। यदि ग्रमोनिया को एक नलिका में से गुज़ारा जाये जो एक चौड़ी नलिका में से निकलती हो जिसमें ग्रॉक्सीजन गुजर रही हो (चित्र 10), तो ग्रमोनिया को सरलता से जलाया जा सकता है। यह पीत-हरित ज्वाला देती है। ग्रमोनिया के जलने से जल व स्वतंत्र नाइट्रोजन प्राप्त होते हैं:

$$4NH_3 + 3O_2 = 6H_2O + 2N_2 \uparrow$$

ग्रन्य ग्रवस्थाग्रों में ग्रमोनिया को ग्रमोनिया मोनोक्साइड में उपचयित किया जा सकता है (दे० विभाग 29)।

हाइड्रोजन ग्रुप VI तथा VII के अधातुओं के हाइड्रोजन यौगिकों के विपरीत अमोनिया में कोई अम्लीय गुण नहीं होते। इसके अणु में हाइड्रोजन परमाणु धातु परमाणुओं द्वारा प्रतिस्थापित हो सकते हैं। जब धातु द्वारा हाइड्रोजन का पूर्णतः प्रतिस्थापन हो जाता है। कुछ नाइट्राइड, जैसे कैल्सियम तथा मैग्नीशियम के नाइट्राइड, नाइट्रोजन तथा क्रमशः धातु की उच्च ताप पर प्रत्यक्ष अभिक्रिया के फलस्वरूप प्राप्त होते हैं:

$$3Mg + N_2 = Mg_3N_2$$

अनेक नाइट्राइड जल में पूर्णतः जलापघटित हो जाते हैं तथा अमोनिया व धातु हाइड्रोक्साइड बनाते हैं। इसका उदाहरण है:

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3 \uparrow$$

जब अमोनिया अणुओं में धातु द्वारा केवल एक हाइड्रोजन परमाणु प्रतिस्थापित होता है तो प्राप्त होने वाला यौगिक ऐमाइड कहलाता है। उदाहरणतया, जब गलित सोडियम पर से अमोनिया गुज़ारी जाती है तो सोडियम ऐमाइड (सोडिमाइड) प्राप्त होता है:

$$2NH_3 + 2Na = 2NaNH_2 + H_2$$

जल सोडियम ऐमाइड का वियोजन कर देता है:

$$NaNH_2 + H_2O = NaOH + NH_3 \uparrow$$

चूंकि सोडियम ऐमाइड में तीव्र क्षारीय तथा निर्जलीकरण गुण विद्यमान होते हैं, तो यह कुछ कार्बनिक संश्लेषणों में प्रयोग की जाती है, जैसे नील रंजक तथा कुछ औषधियों के उत्पादन में प्रयुक्त की जाती है।

अमोनिया में हाइड्रोजन का प्रतिस्थापन हैलोजेन द्वारा भी हो सकता है। उदाहरणतया, जब अमोनियम क्लोराइड के सान्द्रित विलयन पर क्लोरीन अभिक्रिया करती है तो नाइट्रोजन ट्राइक्लोराइड प्राप्त होती है,

$$NH_4Cl + 3Cl_2 = NCl_3 + 4HCl$$

जो भारी तेल विस्फोटक द्रव के रूप में होती है।

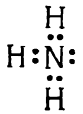
नाइट्रोजन ट्राइआयोडाइड में भी यही गुण होते हैं। जब आयोडिन अमोनिया के साथ अभिक्रिया करती है तो यह काले अविलेय पाउडर के रूप में प्राप्त होती है। यह जब गीली होती है तो हानि नहीं पहुँचाती, लेकिन शुष्क होने पर हल्का-सा धक्का लगने पर विस्फोट करके बैंगनी आयोडिन वाष्प बनाती है।

फ्लुओरीन के साथ नाइट्रोजन स्थायी यौगिक नाइट्रोजन ट्राइफ्लुओराइड NF_3 बनाती है।

भाग 1 (पृ० 143) में तालिका 6 से स्पष्ट है कि नाइट्रोजन की तुलना में क्लोरीन तथा आयोडिन की वैद्युत्-ऋणात्मकता कम होती है तथा फ्लुओरीन की अधिक होती है। अतः यह निष्कर्ष निकलता है कि NCl_3 तथा NI_3 यौगिकों में नाइट्रोजन की उपचयन सँख्या -3 है, तथा NF_3 में $+3$ है। इस कारणवश, नाइट्रोजन ट्राइफ्लुओराइड के गुण नाइट्रोजन ट्राइक्लोराइड तथा ट्राइआयोडाइड के गुणों से भिन्न हैं। उदाहरणतया, जल के साथ NCl_3 तथा NI_3 की अभिक्रिया अमोनिया बनाती है, तथा NF_3 जल के साथ अभिक्रिया करके डाइनाइट्रोजन ट्राइआक्साइड बनाता है :

$$NCl_3 + 3H_2O = NH_3 + 3HOCl$$
$$2NF_3 + 3H_2O = N_2O_3 + 6HF$$

अमोनिया अणु में नाइट्रोजन का परमाणु हाइड्रोजन के साथ तीन सहसंयोजी आबन्धों द्वारा जुड़ा हुआ होता है और एक अयुग्मित इलेक्ट्रानी युगल शेष रहता है :



नाइट्रोजन परमाणु इलेक्ट्रान युगलदाता की भूमिका निभाता है। यह उन परमाणुओं या आयनों के साथ चतुर्थ सहसंयोजी आबन्ध बनाने में भाग ले सकता है जिनमें दाताग्राही विधि के अनुसार इलेक्ट्रानी-ग्राही गुण विद्यमान होते हैं। यह संयुक्त अभिक्रियाओं में अमोनिया के भाग लेने का कारण है जो अत्यधिक लाक्षणिक है।

संयुक्त अभिक्रियाओं के परिणामस्वरूप अमोनिया द्वारा बनने वाले मिश्रित यौगिकों के उदाहरण विभाग 86 तथा 87 तथा अध्याय 8 में दिये गये हैं। भाग 1 (पृ० 150) में हम पहले ही हाइड्रोजन आयन के साथ अमोनिया अणु NH_3 की अभिक्रिया का अध्ययन कर चुके हैं जो अमोनियम आयन NH_4^+ बनाता है :

$$NH_3 + H^+ = NH_4^+$$

इस अभिक्रिया में अमोनिया एक प्रोटोन ग्राही है तथा, अतएव, अम्लों एवं क्षारों की प्रोटोन धारणा के दृष्टिकोण से यह क्षारीय गुण प्रदर्शित करती है (भाग 1, पृ० 291)। वस्तुतः, स्वतंत्र अवस्था अथवा विलयन में उपस्थित अम्लों के साथ अभिक्रिया करके अमोनिया उन्हें निष्प्रभावी बना देती है तथा अमोनियम लवण बनाती है। उदाहरणतया, हाइड्रोजन क्लोराइड के साथ इसकी अभिक्रिया अमोनियम क्लोराइड NH_4Cl बनाती है :

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

जल के साथ अमोनिया की अभिक्रिया के फलस्वरूप न केवल अमोनिया हाइड्रेट वल्कि अमोनियम आयन भी बनते हैं:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

इसके परिणामस्वरूप विलयन में OH^- आयनों के सान्द्रण में वृद्धि हो जाती है। यही करण है कि अमोनिया के जलीय विलयनों की क्षारीय अभिक्रिया होती है। तथापि प्रमाणित प्रथा के अनुसार अमोनिया के जलीय विलयन को प्राय: सूत्र NH_4OH द्वारा लिखा जाता है तथा इसे अमोनियम हाइड्रोक्साइड कहते हैं, और इस विलयन की क्षारीय अभिक्रिया को NH_4OH अणुओं के वियोजन का परिणाम माना जाता है।

अमोनिया एक क्षीण क्षारक है। 18° सें० पर इसके आयनीकरण का संतुलन स्थिरांक 1.8×10^{-5} है (गत समीकरण देखिये)। अमोनिया के एक लीटर एकीमोलर जलीय विलयन में OH^- तथा NH_4^+ आयनों के केवल 0.0042 तुल्य ही होते हैं। ऐसे विलयन की pH 18° सें० पर 11.77 होती है।

अधिकतर अमोनियम लवण रंगहीन तथा जल में भली प्रकार विलेय होते हैं। कुछ गुणों के आधार पर ये क्षारीय धातुओं, विशेषकर पोटैशियम (K^+ तथा NH_4^+ आयन समान आकार के होते हैं), के लवणों के समान होते हैं।

चूंकि अमोनिया का जलीय विलयन क्षीण क्षारक है, तो विलयनों में अमोनियम लवणों का जलापघटन हो जाता है। अमोनिया तथा प्रबल अम्लों द्वारा बने हुये लवणों के विलयनों की क्षीण अम्लीय प्रतिक्रिया होती है।

अमोनियम आयन के जलापघटन को प्राय: निम्न प्रकार लिखा जाता है:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

हालाँकि इसे अमोनियम आयन से जल अणु में व्युत्क्रमणीय संक्रमण मानना अधिक उचित होगा:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

जब अमोनियम लवण के जलीय विलयन में एक क्षार डाला जाता है, तो OH^- आयनों के साथ मिलकर H_3O^+ आयन जल के अणु बनाते हैं, तथा जलापघटन संतुलन दक्षिण की ओर विस्थापित हो जाता है। इस प्रक्रिया को निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है:

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_3 + H_2O$$

जब विलयन गर्म किया जाता है तो अमोनिया वाष्पित हो जाती है और इसे इसकी गंध द्वारा सरलता से ज्ञात किया जा सकता है। अतएव, किसी विलयन को क्षार के साथ गर्म करके उसमें किसी भी अमोनियम लवण की विद्यमानता का पता लगाया जा सकता है (अमोनियम आयन परीक्षण)।

अमोनियम लवण तापीय दृष्टिकोण से अस्थायी होते हैं। गर्म किये जाने पर इनका व्युत्क्रमणीय अथवा अनुत्क्रमणीय वियोजन हो जाता है। उन अमोनियम लवणों का वियोजन व्युत्क्रमणीय होता है जिनमें ऋणायन उपचायक नहीं होता या बहुत ही नगण्य मात्रा में उपचयन गुण प्रदर्शित करता है। उदाहरणतया, गर्म किये जाने पर अमोनियम क्लोराइड का उर्ध्वपातन प्रतीत होता है—यह अमोनिया एवं हाइड्रोजन क्लोराइड में वियोजित हो जाता है, और जो बर्तन के ठंडे भाग पर मिलकर पुनः अमोनियम क्लोराइड बनाते हैं:

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$$

अवाष्पशील अम्लों द्वारा बने अमोनियम लवणों के व्युत्क्रमणीय वियोजन में केवल अमोनिया वाष्पित होती है। हालाँकि, वियोजन के उत्पाद—अमोनिया तथा सदृश अम्ल मिश्रित किये जाने पर परस्पर पुनः मिल जाते हैं। इसका उदाहरण है—अमोनियम सल्फेट $(NH_4)_2SO_4$ या अमोनियम फास्फेट $(NH_4)_3PO_4$ के वियोजन की अभिक्रियाएँ।

उन अमोनियम लवणों का वियोजन अणुत्क्रमणीय होता है जिनमें ऋणायन अधिक प्रत्यक्ष रूप से उपचयन गुण प्रदर्शित करते हैं: उपचयन अभिक्रिया घटती है जिसमें अमोनियम आयन का उपचयन होता है तथा ऋणायन का अपचयन होता है। NH_4NO_2 (विभाग 22) या अमोनियम नाइट्रेट का वियोजन इसका उदाहरण है:

$$NH_4NO_3 = N_2O \uparrow + 2H_2O$$

अमोनिया तथा अमोनियम लवणों के कई उपयोग हैं। हम पहले ही बता चुके हैं कि कम दाब पर भी (0.7 से 0.8 MPa तक) अमोनिया सरलता से द्रव में रूपांतरित हो जाती है। चूँकि द्रवित अमोनिया के वाष्पण में ऊष्मा का बहुत अधिक मात्रा में अवचुषण हो जाता है (1.37 कि० जू०/ग्रा०) तो द्रवित अमोनिया को विभिन्न प्रशीतन उपकरणों में प्रयुक्त किया जाता है।

क्षीण वाष्पशील क्षारक के रूप में अमोनिया के जलीय विलयनों को रसायन प्रयोगशाला तथा उत्पादन प्रक्रियाओं में प्रयुक्त किया जाता है। इनको औषधियों तथा घरेलू कार्यों में भी प्रयोग किया जाता है। लेकिन रसायन उद्योग द्वारा बनाया जाने वाला अमोनिया का अधिकाँश भाग नाइट्रिक अम्ल एवं अन्य नाइट्रोजनयुक्त पदार्थों को बनाने में प्रयुक्त होता है। इनमें सबसे महत्वपूर्ण है: नाइट्रोजन उर्वरक, मुख्यतः अमोनियम सल्फेट तथा नाइट्रेट और कार्बामाइड (पृ० 130)।

अमोनियम सल्फेट $(NH_4)_2SO_4$ एक उत्तम उर्वरक है तथा इसे अधिक मात्रा में बनाया जाता है।

अमोनियम नाइट्रेट NH_4NO_3 भी उर्वरक के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। अन्य नाइट्रेटों या अमोनियम लवणों की अपेक्षा इस लवण में सम्मिश्रित नाइट्रोजन की सँख्या

कुछ अधिक होती है। दाह्य पदार्थों (ऐमोनैल) के साथ अमोनियम नाइट्रेट विस्फोटक मिश्रण बनाता है जिन्हें स्फोट कार्यों में प्रयुक्त किया जाता है।

अमोनिया क्लोराइड, NH_4Cl रंजक उद्योग, कपड़ा छपाई, सोल्डन, और कलई, तथा गैल्वैनी सेल में प्रयुक्त किया जाता है। सोल्डर कार्य में इसका प्रयोग इस तथ्य पर आधारित है कि यह धातु की सतह से ऑक्साइड की परत को हटाने में मदद करता है जिसके फलस्वरूप सोल्डर धातु के साथ काफ़ी अच्छी प्रकार जुड़ जाता है। जब अत्याधिक गर्म धातु अमोनियम क्लोराइड के सम्पर्क में आती है तो धातु की सतह पर विद्यमान ऑक्साइड या तो अपचयित हो जाती है, या क्लोराइड में रूपांतरित हो जाती है। चूँकि अन्तिम, ऑक्साइड की अपेक्षा अधिक वाष्पशील है, तो धातु की सतह से हट जाती है। कॉपर तथा लोह के साथ गुजरने वाली मुख्य प्रक्रियाएँ निम्न हैं :

$$4CuO + 2NH_4Cl = 3Cu + CuCl_2 + N_2 + 4H_2O$$

$$Fe_3O_4 + 8NH_4Cl = FeCl_2 + 2FeCl_3 + 8NH_3 + 4H_2O$$

इनमें से प्रथम अभिक्रिया उपापचय है: कॉपर, चूँकि लोह की अपेक्षा कम सक्रिय है, NH_4Cl को गर्म करने पर प्राप्त होने वाली अमोनिया द्वारा उपचयित हो जाती है।

द्रवित अमोनिया और इसके द्वारा संतृप्त अमोनियम लवण उर्वरकों के रूप में प्रयुक्त होते हैं। इन उर्वरकों का एक मुख्य उपयोग है—इनमें नाइट्रोजन की अधिक मात्रा की विद्यमानता।

24. वायुमण्डलीय नाइट्रोजन का स्थिरीकरण. अमोनिया का उत्पादन. उन्नीसवीं शताब्दी के अंत तक अमोनिया का उत्पादन कोयले के कोकन में उपोत्पाद के रूप में होता था। कोयले में नाइट्रोजन की मात्रा 1 से 2% तक होती है। कोयले के शुष्क आसवन में वस्तुतः नाइट्रोजन की यह सम्पूर्ण मात्रा अमोनिया या अमोनियम लवणों में रूपांतरित हो जाती है। शुष्क आसवन के गैसीय उत्पादों से इन दो उत्पादों को पृथक करने के लिये कोक गैस को जल में से गुज़ारा जाता है। इस अमोनिया लिकर (या गैस) को चूने के साथ गर्म करने पर अमोनिया का उत्सर्जन हो जाता है। काफी समय तक अमोनिया का स्रोत अमोनिया लिकर था। लेकिन बीसवीं शताब्दी के आरम्भ में अमोनिया बनाने की नई औद्योगिक विधियाँ ज्ञात की गई जो, रसानज्ञों के शब्दों में, वायुमंडलीय नाइट्रोजन के स्थिरीकरण पर आधारित थी। मानवजाति के लिये इन खोजों के महत्व का मान ज्ञात करने के लिये आवश्यक है कि हमें जैव प्रक्रियाओं में नाइट्रोजन की भूमिका भली प्रकार मालूम हो।

हम पहले ही बता चुके हैं कि नाइट्रोजन प्रोटीनों का आवश्यक घटक है तथा प्रत्येक जैव प्राणी को इसकी ज़रूरत है। यद्यपि वायुमंडल में नाइट्रोजन बहुत ही अधिक,

वस्तुतः असीमित, मात्रा में विद्यमान है, फिर भी जंतु व पौधे (कुछ अपवादों के साथ) इसे पोषण के लिये प्रत्यक्ष रूप में प्रयुक्त नहीं कर सकते।

वनस्पति नाइट्रोजन को भूमि से प्राप्त करते हैं जहाँ वह मुख्यतः अनेक कार्बनिक यौगिकों के रूप में विद्यमान होती है जो धीरे-धीरे नाइट्रिक अम्ल तथा अमोनियम के लवणों में रूपांतरित होते रहते हैं। ये लवण भू-जल में विलीन हो जाते हैं, पौधों के मूल द्वारा अवशोषित हो जाते हैं, तथा उनकी कोशिकाओं में प्रोटीनों में रूपांतरित हो जाते हैं।

जंतु नाइट्रोजन का लवणों के रूप में भी स्वांगीकरण नहीं कर सकते। उनके भोजन में पौधों या अन्य जंतुओं द्वारा बनाये गये प्रोटीन अवश्य ही होने चाहिये। यही कारण है कि जंतुओं का अस्तित्व पूर्णतया पौधों पर आधारित है, और पौधे उन्हें आवश्यक नाइट्रोजन देते हैं।

सामान्यतः, भूमि में नाइट्रोजन की बहुत ही कम मात्रा होती है और इसे पौधे लगातार प्राप्त करते रहते हैं। फसल की कटाई होने के साथ-साथ भूमि से पौधों द्वारा प्राप्त की गई नाइट्रोजन भी चली जाती हैं। अतः भूमि तेज़ी के साथ रिक्त होती जाती है और इसका उपजाऊपन कम हो जाता है। इस प्रकार अच्छी फसल प्राप्त करने के लिये भूमि में नाइट्रोजन की मात्रा बनाये रखने के लिये उसमें निरन्तर अनेक नाइट्रोजन उर्वरक डालने चाहिये।

1914–1918 के प्रथम विश्व युद्ध के पूर्व मुख्य खनिज नाइट्रोजन उर्वरक सोडियम नाइट्रेट था जिसका यूरोप में दक्षिण अमेरिका से आयात किया जाता था। इसके अलावा, विस्फोटक पदार्थों तथा अन्य नाइट्रोजन यौगिकों के उत्पादन के लिये आवश्यक नाइट्रिक अम्ल को बनाने के लिये यह एकमात्र प्रारम्भिक पदार्थ था। सोडियम नाइट्रेट की सीमित मात्रा, उपभोक्ताओं से स्रोत की दूरी तथा, मुख्यतः, प्रारम्भिक पदार्थों के आयात से छुटकारा पाने की इच्छा ने अनेक देशों में रसायन उद्योग के समक्ष वायुमंडलीय नाइट्रोजन से नाइट्रोजन यौगिक बनाने की समस्या खड़ी की। बीसवीं शताब्दी के आरम्भ में इस समस्या का सफल समाधान रसायन के लिये एक मुख्य उपलब्धि थी। एक दशक के दौरान वायुमंडलीय नाइट्रोजन के स्थिरीकरण की अनेक तकनीकी विधियों की खोज हुई।

इनमें से सर्वप्रथम (1904) थी अमोनिया बनाने की सायनेमाइड प्रक्रिया। यह विधि नाइट्रोजन की उस विशेषता पर आधारित है जिसके कारणवश् नाइट्रोजन उच्च ताप पर कैल्सियम कार्बाइड CaC_2 के साथ अभिक्रिया करके कैल्सियम सायनेमाइड $CaCN_2$* बनाती है:

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C \qquad + 301 \text{ कि० जू०}$$

---

*कैल्सियम सायनेमाइड $Ca = N–C = N$ को सायनेमाइड $H_2N–CN$ का अवकलज कहा जा सकता है।

कैल्सियम सायनेमाइड एक पाउडर है जिसका रंग कार्बन के अधिमिश्रण से गहरा भूरा होता है। लगभग 0.6 MPa दाब पर वाष्प के साथ अभिक्रिया करने पर $CaCN_2$ शीघ्रता से वियोजित हो जाता है और अमोनिया एवं कैल्सियम कार्बोनेट बनाता है :

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3 \uparrow \qquad + 75 \text{ कि॰ जू॰}$$

4 000 टन प्रति वर्ष क्षमता वाला सर्वप्रथम कैल्सियम सायनेमाइड प्लांट 1906 में इटली में बना था। सन् 1921 में विश्व में कैल्सियम सायनेमाइड का उत्पादन 500 000 टन प्रति वर्ष हो गया था। इसके पश्चात्, नए प्लांटों का स्थापन वस्तुतः वन्द हो गया, चूंकि अमोनिया बनाने की अन्य व्यावसायिक विधि – हाइड्रोजन एवं नाइट्रोजन से अमोनिया का संश्लेषण * – का महत्व बढ़ गया।

सामान्य ताप पर हाइड्रोजन नाइट्रोजन के साथ अभिक्रिया नहीं करती। लेकिन काफी समय से यह बात ज्ञात रही है कि यदि इन गैसों के मिश्रण में से विद्युत् स्फुलिंग गुज़ारा जाये तो अमोनिया की कुछ मात्रा प्राप्त होती है। इस अभिक्रिया का सविस्तार अध्ययन करने पर ज्ञात हुआ कि यह उत्क्रमणीय है :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 \qquad + 92 \text{ कि॰ जू॰}$$

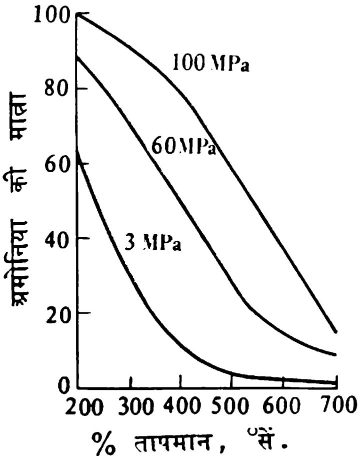
विद्युत् विसर्जनों द्वारा प्राप्त होने वाले उच्च ताप पर संतुलन वाम पक्ष की ओर काफ़ी अधिक विस्थापित हो जाता है – बनने वाली अमोनिया की मात्रा बहुत ही कम होती है। काफ़ी समय तक इस मात्रा को बढ़ाने के सभी प्रयत्न असफल रहे। केवल बीसवीं शताब्दी के आरम्भ में ही ऐसी स्थितियों की खोज हुई जिनमें प्राप्त होने वाली अमोनिया की मात्रा पर्याप्त थी जिससे कि इन प्रक्रियाओं को औद्योगिक स्तर पर किया जा सके। ये स्थितियाँ थी – उच्च दाब तथा निम्न ताप (दे॰ भाग 1, विभाग 64)।

लेकिन निम्न ताप पर अभिक्रिया की गति इतनी मन्द होती है कि अमोनिया की अच्छी मात्रा प्राप्त करने के लिये बहुत अधिक समय चाहिये। प्रक्रिया की गति तीव्र करने के लिये उपयुक्त उत्प्रेरकों की खोज की गई। इस प्रक्रिया के लिये सर्वाधिक श्रेष्ठ उत्प्रेरक था रंध्रयुक्त लोह जिसे एक नियत प्रकार से बनाया गया था और इसमें ऐलुमिनियम, पोटैशियम, कैल्सियम तथा सिलीकेन ऑक्साइडों की थोड़ी-सी मात्रा विद्यमान थी।

---

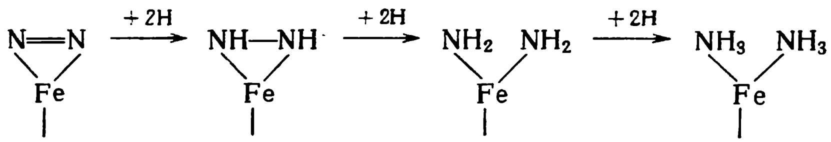
* वर्तमान समय में, कैल्सियम सायनेमाइड का अधिकाँश उत्पादन सीधे नाइट्रोजन उर्वरक के रूप में होता है। कैल्सियम सायनेमाइड का कुछ भाग कार्बामाइड (दे॰ पृ॰ 130) तथा सायनेमाइड यौगिकों में परिवर्तित हो जाता है। इसे निष्पत्रक के रूप में भो प्रयुक्त किया जाता है यानी एक पदार्थ जिससे पौधों के पत्ते गिर जाते हैं और मशीन द्वारा फसल की कटाई करने में सरलता होती है।

यह अभिक्रिया लगभग 500° सें० पर की जाती है और परिणामी संतुलन का वाम विस्थापन उच्च दाब द्वारा समकृत हो जाता है। चित्र 11 से स्पष्ट है अमोनिया की मात्रा तंत्र में ताप व दाब के आधार पर संतुलन प्राप्त होने पर किस प्रकार परिवर्तित होती है। यह एकदम स्पष्ट है कि अपेक्षाकृत निम्न एवं उच्च ताप पर अमोनिया की समान मात्रा प्राप्त होती है यदि अन्तिम स्थिति में दाब बढ़ाया दिया जाये। लेकिन ताप में वृद्धि होने से अभिक्रिया की गति में भी वृद्धि होती है, और अमोनिया की आवश्यक मात्रा कम समय में प्राप्त होती है।



चित्र 11. विभिन्न दाबों पर अमोनिया उत्पादन की तापीय निर्भरता।

लोह उत्प्रेरक पर अमोनिया के संश्लेषण में, अभिक्रिया के प्रथम चरण में लोह द्वारा हाइड्रोजन एवं नाइट्रोजन अणुओं का अवशोषण होता है। हाइड्रोजन अणुओं का परमाणुओं में वियोजन हो जाता है तथा नाइट्रोजन के अणु कम स्थायी हो जाते हैं—इनमें आबन्धों का कुछ भाग टूट जाता है। इसके आगे अभिक्रिया निम्न प्रकार घटती है:



उत्प्रेरक की सतह पर बनने वाले अमोनिया के अणु नाइट्रोजन के अणुओं द्वारा विस्थापित हो जाते हैं तथा परिवर्तन पुनः घटता है।

अमोनिया संश्लेषण के सभी औद्योगिक प्रस्थापनों में परिसंचरण नियम का अनुसरण किया जाता है: अभिक्रिया के पश्चात् गैसों का मिश्रण ठँडा किया जाता है, इसमें विद्यमान अमोनिया संघनित हो जाती है तथा पृथक हो जाती है, तथा अप्रक्रियान्वित नाइट्रोजन एवं हाइड्रोजन को गैसों की स्वच्छ मात्रा के साथ मिश्रित करके उत्प्रेरक में पुनः डाला जाता है, तथा यह क्रम जारी रहता है। परिसंचरण से सम्पूर्ण तंत्र का उत्पादन बढ़ जाता है।

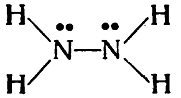
अमोनिया का संश्लेषण 15 से 100 MPa दाब पर सम्भव है। सर्वाधिक प्रचलित तंत्रों में सामान्य दाब (30 MPa) रखा जाता है; ये आर्थिक दृष्टिकोण से सर्वाधिक श्रेष्ठ हैं।

वर्तमान समय में, वायुमंडलीय नाइट्रोजन के स्थिरीकरण की ग्राधारभूत विधि ग्रमोनिया का संश्लेषण मानी गई है।

25. हाइड्रैज़ीन. हाइड्रॉक्सिल ऐमीन. हाइड्रैज़ोइक ग्रम्ल. ग्रमोनिया के ग्रतिरिक्त, हाइड्रोजन के साथ मिलकर नाइट्रोजन ग्रन्य कई यौगिक बनाती है जो इतने महत्त्वपूर्ण नहीं है, जैसे कि ग्रमोनिया। इनमें से ग्रधिक महत्त्वपूर्ण का वर्णन निम्न है:

हाइड्रैजीन N_2H_4 एक रंगहीन द्रव है जिसका क्वथनाँक 113.5° सें० तथा सोडियम हाइपोक्लोराइट NaClO को ग्रमोनिया के सान्द्रित विलयन के साथ ग्रभिक्रिया कराके प्राप्त किया जाता है।

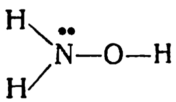
हाइड्रैजीन का संरचनात्मक सूत्र है:



हाइड्रैजीन ग्रणु में नाइट्रोजन परमाणुग्रों के ग्रयुग्मित इलेक्ट्रानी युगल होते हैं। यह हाइड्रैजीन की विशेषता को रेखांकित करता है कि वह संयुक्त ग्रभिक्रिया में भाग ले सकती है। हाइड्रैजीन जल में भली प्रकार विलीन हो जाती है। ग्रम्लों के साथ ग्रभिक्रिया करके यह दाता-ग्राही विधि के ग्रनुसार एक या दो हाइड्रोजन ग्रायन ग्राकृष्ट करती है तथा लवणों की दो श्रेणियाँ बनाती है। इसके उदाहरण हैं: हाइड्रैजीन हाइड्रोक्लोराइड $N_2H_4 \cdot HCl$ तथा हाइड्रैजीन क्लोराइड $N_2H_4 \cdot 2HCl$। ग्रतएव, हाइड्रैजीन में क्षारीय गुण विद्यमान हैं।

हाइड्रैजीन एक उत्तम ग्रपचायक है। जब यह वायु या ग्रॉक्सीजन में ज्वलित होती है, तो ऊष्मा का बहुत ग्रधिक मात्रा में उत्सर्जन होता है, तथा इसी कारणवश् राकेट इंजनों में ईंधन के घटक के रूप में इसे प्रयुक्त किया जाता है। हाइड्रैजीन तथा इसके सभी ग्रवकलज तीव्र विष होते हैं।

हाइड्राक्सिल ऐमीन NH_2OH रंगहीन क्रिस्टल हैं जिनका गलनाँक लगभग 33° सें० है। इसका संरचनात्मक सूत्र है:



हाइड्राक्सिल ऐमीन ग्रणु में, नाइट्रोजन परमाणु के इलेक्ट्रानों का एक ग्रयुग्मित युगल है। ग्रतएव, ग्रमोनिया एवं हाइड्रैजीन की भाँति यह दाता-ग्राही ग्राबन्ध बनाने के लिये संयुक्त ग्रभिक्रियाग्रों में भाग ले सकती है। हाइड्राक्सिल ऐमीन जल में भली प्रकार विलेय है, तथा ग्रम्लों के साथ मिलकर यह लवण बनाती है, जैसे हाइड्रॉक्सिल ऐमीन हाइड्रोक्लोराइड $(NH_2OH \cdot HCl)$। हाइड्राक्सिल ऐमीन में नाइट्रोजन की

ऑक्सीकरण अवस्था -1 है। इसीलिये इसमें उपचयन एवं अपचयन दोनों ही गुण विद्यमान हैं। परन्तु, हाइड्राक्सिल ऐमीन में अपचयन गुण अधिक प्रबल हैं। प्रयोगशाला कार्यों में यह मुख्यतः अपचायक के रूप में (विशेषकर लवणों के रूप में) प्रयुक्त होता है। यह कुछ कार्बनिक पदार्थों के उत्पादन में भी प्रयुक्त होता है।

हाइड्रैजोइक अम्ल HN_3 को नाइट्रस अम्ल HNO_2 की हाइड्रैजीन के जलीय विलयन के साथ अभिक्रिया करके प्राप्त किया जा सकता है। यह रंगहीन द्रव है जिसकी तीखी गंध है और इसका क्वथनांक 36° सें० है।

हाइड्रैजोइक अम्ल एक क्षीण अम्ल है ($K = 3 \times 10^{-5}$)। जलीय विलयन में यह H^+ तथा N_3^- आयनों में वियोजित हो जाता है। हाइड्रैजोइक अम्ल के ऋणायनों की रैखिक संरचना होती है। इसका इलेक्ट्रानी बिंदु सूत्र है:

$$[:\ddot{N}=N=\ddot{N}:]^-$$

हाइड्रैजोइक अम्ल तथा इसके लवण ऐजाइड – दोनों ही काफ़ी विस्फोटक हैं। लेड ऐजाइड $Pb(N_3)_2$ को अधिस्फोटी फ्यूज़ों को भरने में प्रयुक्त किया जाता है।

26. नाइट्रोजन के ऑक्साइड. ऑक्सीजन के साथ मिलकर नाइट्रोजन कई प्रकार की ऑक्साइड बनाती है। ये सभी नाइट्रिक अम्ल या इसके लवणों से बनाई जा सकती हैं।

नाइट्रस ऑक्साइड N_2O अमोनियम नाइट्रेट को गर्म करके प्राप्त होती है:

$$NH_4NO_3 = N_2O \uparrow + 2H_2O$$

नाइट्रस ऑक्साइड एक रंगहीन गैस है जिसकी गंध क्षीण तथा स्वाद कुछ मीठा-सा होता है। यह जल में कम विलेय है: 20° सें० पर जल के एक आयतन में नाइट्रस ऑक्साइड का 0.63 आयतन विलीन होता है।

नाइट्रस ऑक्साइड तापीय-गतिज रूप से अस्थायी यौगिक है। इसके विरचन की मानक गिब्ज़ ऊर्जा धनात्मक है: ($\Delta G_{\text{विरचन}} = 104$ कि० ज़ू०/मोल०)। चूँकि N_2O अणु में आबन्धों की दृढ़ता उच्च है, इस पदार्थ के भाग लेने से प्रारम्भ होने वाली अभिक्रियाओं की क्रियान्वयन ऊर्जाएँ उच्च होती हैं। विशेषकर, N_2O की वियोजन ऊर्जा काफी अधिक है। अतः, सामान्य ताप पर नाइट्रस ऑक्साइड स्थायी होती है। अधिक ताप पर यह नाइट्रोजन तथा ऑक्सीजन में वियोजित हो जाती है: वियोजन की गति ताप में होने वाली वृद्धि के साथ बढ़ती है।

नाइट्रस ऑक्साइड जल, अम्ल, या क्षारकों के साथ अभिक्रिया नहीं करती है।

N_2O की इलेक्ट्रानी संरचना का अध्ययन भाग 1, विभाग 41 में किया जा चुका है।

नाइट्रस ऑक्साइड की कम मात्रा का निश्वास लेने पर पीड़ा की संवेदना नष्ट हो जाती है, इसीलिये इसे ऑक्सीजन के साथ मिलाकर निश्चेतक के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। नाइट्रस ऑक्साइड की अधिक मात्रा तंत्रिका तंत्र को उत्तेजित कर देती है तथा इसीलिये पहले इसे "हँसाने वाली गैस" कहा जाता था।

नाइट्रोजन मोनोऑक्साइड (या नाइट्रोजन ऑक्साइड, या नाइट्रिक ऑक्साइड) रंगहीन गैस है जो काफी कठिनाई के साथ द्रवित होती है। द्रवित नाइट्रोजन मोनो ऑक्साइड का क्वथनांक $-151.7°$ सें० तथा हिमांक $-163.7°$ सें० है। यह जल में कम विलेय है: $0°$ सें० पर जल के एक आयतन में NO का केवल 0.07 आयतन विलीन होता है।

अपने रासायनिक गुणों के आधार पर नाइट्रोजन मोनो ऑक्साइड की उदासीन ऑक्साइडों में गिनती की जाती है क्योंकि यह कोई अम्ल नहीं बनाती।

N_2O की भाँति, नाइट्रोजन मोनोऑक्साइड तापीय गतिज रूप से अस्थायी है— इसके विरचन की मानक गिब्ज़ ऊर्जा धनात्मक है ($\Delta G°_{\text{विरचन}} = 86.6$ कि० जू०/मोल०) लेकिन, N_2O की भाँति, सामान्य ताप पर NO वियोजित नहीं होती, क्योंकि इसके अणु काफ़ी स्थायी हैं। केवल 1 000° सें० से अधिक ताप पर नाइट्रोजन तथा ऑक्सीजन में इसका वियोजन काफ़ी गति पर आरम्भ होता है। अत्यधिक ताप पर भाग 1, विभाग 65 में बताये गये कारणों से NO का वियोजन सम्पूर्ण नहीं होता— $NO–N_2–O_2$ तंत्र में संतुलन हो जाता है। इस कारणवश, वैद्युत आर्क के ताप पर (3 000–4 000° सें०) नाइट्रोजन मोनोऑक्साइड को प्रारम्भिक पदार्थों से बनाया जा सकता है।

सामान्यत: प्रयोगशाला में नाइट्रोजन मोनोऑक्साइड कॉपर के साथ 30–35% नाइट्रिक अम्ल की अभिक्रिया करके बनायी जाती है:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

उद्योग में, यह नाइट्रिक अम्ल के उत्पादन में एक माध्यमिक पदार्थ है (दे० विभाग, 29)।

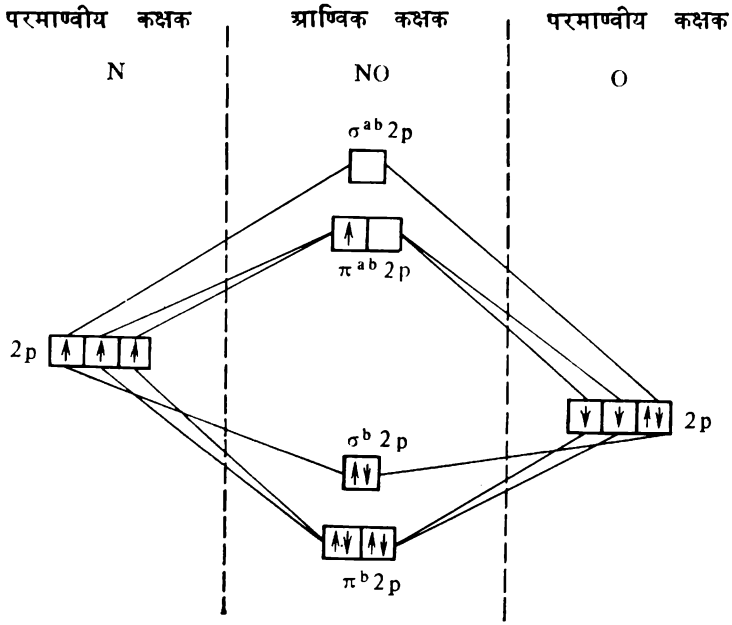
उपचयन-अपचयन द्वैधता नाइट्रोजन मोनोऑक्साइड की विशेषता है। प्रबल उपचायकों द्वारा यह उपचयित है, तथा प्रबल अपचायकों की विद्यमानता में इसका अपचयन हो जाता है। जैसे, वायु की ऑक्सीजन से इसका सरलता से नाइट्रोजन डाइऑक्साइड में उपचयन हो जाता है:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

इसी के साथ, NO तथा H_2 के समान आयतनों का मिश्रण गर्म किये जाने पर विस्फोट करता है:

$$2NO + 2H_2 = N_2 + 2H_2O \qquad + 665 \text{ कि० जू०}$$

NO अणु की इलेक्ट्रानी संरचना का श्रेष्ठतम वर्णन आण्विक आर्बिटल विधि द्वारा किया जा सकता है। चित्र 12 में ऊर्जा-स्तर आरेख दिया गया है जिसमें बताया गया है कि NO अणु में MO की किस प्रकार पूर्त्ति की गई है (इसकी तुलना N_2 तथा CO अणुओं के समान आरेखों से करें – भाग 1, चित्र 51, 53, पृ० 175 व 176 पर)। N_2 तथा CO अणुओं की अपेक्षा NO के अणु में एक इलेक्ट्रान अधिक है। यह इलेक्ट्रान प्रतिआबन्धी आर्बिटल π^{ab} 2p में है। अतएव, यहाँ आबन्धी इलेक्ट्रानों



चित्र 12. NO अणु के निर्माण का ऊर्जा-स्तर आरेख।

की सँख्या प्रतिआबन्धी इलेक्ट्रानों की सँख्या से पाँच अधिक है। यह आबन्धी गुणन 2.5 बनाती है (5 : 2 = 2.5)। वस्तुतः, परमाणुओं में NO अणु के वियोजन की ऊर्जा (632 कि० जू०/मोल०) का मध्यवर्ती मान है। यहाँ इसकी तुलना O_2 के अणु के क्रमशः मान (498 कि० जू०/मोल०), जिसमें आबन्धी गुणन 2 है, तथा N_2 अणु (945 कि० जू०/मोल०), जिसमें आबन्ध तिगुना है, के साथ की जा रही है। इसी के साथ-साथ, जहाँ तक इसकी वियोजन ऊर्जा का सम्बन्ध है, NO अणु आक्सीजन के आण्विक आयन O_2^+ के समीप है (644 कि० जू०/मोल०) जिसमें आबन्ध गुणन 2.5 ही है (दे० भाग 1, पृ० 176)।

जब NO अणु से एक इलेक्ट्रान विच्छेदित होता है, तो NO^+ आयन बनता है जिसमें कोई प्रतिआबन्धी इलेक्ट्रान नहीं होते हैं; आबन्धी गुणन तीन तक बढ़ जाता

है (छः ग्रबन्धी इलेक्ट्रान)। ग्रतएव, NO^+ ग्रायन (1 050 कि० जू०/मोल०) की वियोजन ऊर्जा NO ग्रणु की तुलना में ग्रधिक होती है तथा CO ग्रणु (1 076 कि० जू०/मोल०) के निकट होती है जिसमें ग्राबन्धी गुणन तीन होता है।

नाइट्रोजन डाइग्रॉक्साइड NO_2 एक भूरे-लाल रंग की विषैली गैस है जिसकी एक विशिष्ट गंध होती है। यह सरलता से लाल रंग के द्रव में संघनित हो जाती है (क्वथनाँक 21° सें०) जो ठँडा किये जाने पर धीरे-धीरे हल्का हो जाता है तथा इसका गलनाँक −11.2° सें० है, जब यह रंगहीन क्रिस्टलीय संगुटीकरण बनाती है। जब गैसीय नाइट्रोजन डाइग्रॉक्साइड गर्म होती है, तो इसका रंग विलोमतः ग्रधिक गहरा हो जाता है तथा 140° सें० पर एकदम काला हो जाता है। ताप में वृद्धि होने के कारण नाइट्रोजन डाइग्रॉक्साइड के रंग में परिवर्तन के फलस्वरूप इसके ग्राण्विक द्रव्यमान में भी परिवर्तन हो जाता है। निम्न ताप पर वाष्प का घनत्व सूत्र के लगभग दुगुना क्रमशः हो जाता है N_2O_4 (डाइनाइट्रोजन टेट्रो-ग्राक्साइड)। ताप में वृद्धि के साथ-साथ वाष्पीय घनत्व कम हो जाता है, तथा 140° सें० पर ग्रन्तिम NO_2 सूत्र के सदृश हो जाता है। −11.2° सें० तथा निम्नतर ताप पर रंगहीन क्रिस्टल N_2O_4 ग्रणुग्रों से बने होते हैं। गर्म किये जाने पर N_2O_4 ग्रणु वियोजित हो जाते हैं तथा गहरे भूरे रंग की नाइट्रोजन डाइग्रॉक्साइड के ग्रणु बनाते हैं; सम्पूर्ण वियोजन 140° सें० पर होता है। ग्रतएव, −11.2° सें० से 140° सें० ताप पर NO_2 तथा N_2O_4 ग्रणु परस्पर संतुलन में होते हैं:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2 \qquad -56.9 \text{ कि० जू०}$$

140° सें० से ग्रधिक ताप पर नाइट्रोजन डाइग्रॉक्साइड नाइट्रोजन मोनोग्रॉक्साइड तथा ग्रॉक्सीजन में वियोजित हो जाती है।

नाइट्रोजन डाइग्रॉक्साइड एक तीव्र उपचायक है। ग्रनेक पदार्थ NO_2 के वायुमंडल में ज्वलित हो सकते हैं, तथा इस क्रिया के दौरान ग्रॉक्सीजन ले जा सकते हैं। यह सल्फर डाइग्रॉक्साइड को सल्फर ट्राइग्रॉक्साइड में उपचयित कर सकती है, सल्फ्यूरिक ग्रम्ल बनाने की कक्ष प्रक्रिया का यही ग्राधार है (दे० विभाग 17)।

NO_2 की वाष्प विषैली होती है। इसे निश्वसित करने से श्वसन वाहिकाग्रों में क्षोभण होता है तथा इसका परिणाम काफी खतरनाक भी हो सकता है।

जल में विलीन NO_2 जल के साथ ग्रभिक्रिया करके नाइट्रिक तथा नाइट्रस ग्रम्ल बनाती है:

$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

इसीलिये नाइट्रोजन डाइग्रॉक्साइड को इन ग्रम्लों का मिश्रित ऐनहाइड्राइड कहा जा सकता है।

लेकिन नाइट्रस अम्ल काफी अस्थायी होता है तथा सरलता से वियोजित हो जाता है :

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

इसके परिणामस्वरूप, जल के साथ नाइट्रोजन डाइऑक्साइड की अभिक्रिया विशेषकर, जब प्रथम गर्म होता है प्रायोगिकतः निम्न प्रकार घटती है :

$$6NO_2 + 2H_2O = 4HNO_3 + 2NO$$

जिसे प्राप्त करने के लिये दो गत समीकरणों में प्रथम को तीन से गुणा करके उसमें दूसरी का योग कर दीजिए।

वायु की उपस्थिति में, प्राप्त होने वाली नाइट्रोजन मोनोऑक्साइड नाइट्रोजन डाइ-ऑक्साइड में उपचयित हो जाती है, ताकि इस स्थिति में NO_2 अंत में पूर्णतया नाइट्रिक अम्ल में रूपांतरित हो जाये :

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$$

नाइट्रिक अम्ल के उत्पादन की आधुनिक प्रक्रियाओं में इस अभिक्रिया को प्रयोग किया जाता है।

यदि क्षारकों में नाइट्रोजन डाइऑक्साइड को विलीन किया जाये, तो नाइट्रिक तथा नाइट्रस अम्लों के लवणों का मिश्रण प्राप्त होगा, जैसे :

$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$$

डाइनाइट्रोजन ट्राइऑक्साइड N_2O_3 एक गहरे नीले रंग का द्रव होता है जो निम्न ताप पर भी NO तथा NO_2 में वियोजित हो जाता है। NO तथा NO_2 का सममोलर मिश्रण ठँडा करने पर पुनः N_2O_3 बनाता है :

$$NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3$$

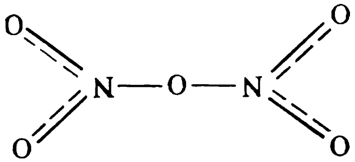
डाइनाइट्रोजन ट्राइऑक्साइड नाइट्रस अम्ल HNO_2 का अम्लीय एंनेहाइड्राइड है।

डाइनाइट्रोजन पेन्टा-ऑक्साइड N_2O_5 एक श्वेत क्रिस्टलीय पदार्थ होता है जो सामान्य ताप पर धीरे-धीरे NO_2 तथा O_2 में वियोजित हो जाता है। डाइफास्फोरस पेन्टा-ऑक्साइड को नाइट्रिक अम्ल के साथ अभिक्रिया करके इसे प्राप्त किया जा सकता है :

$$2HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2HPO_3$$

डाइनाइट्रोजन पेन्टा-ऑक्साइड एक प्रबल उपचायक है। अनेक कार्बनिक पदार्थ इसके सम्पर्क में आकर ज्वलित हो जाते हैं। डाइनाइट्रोजन पेन्टा-ऑक्साइड जल में अच्छी प्रकार विलेय है तथा नाइट्रिक अम्ल बनाता है।

ठोस अवस्था में, N_2O_5 नाइट्रेट आयन NO_3^- तथा नाइट्रोनियम आयन NO_2^+ द्वारा बनती है। अन्तिम में उतने ही इलेक्ट्रान होते हैं जितने CO_2 अणु में होते हैं, तथा इसकी रैखिल संरचना होती है: $O=\overset{+}{N}=O$ वाष्पीय अवस्था में, N_2O_5 का अणु सममितीय होता है। इसकी संरचना को निम्न संयोजकता सूत्र द्वारा व्यक्त किया जा सकता है, जिसमें डैश-रेखा त्रि-केन्द्रिय आबन्धों को प्रदर्शित करती है (भाग 1, पृ० 166 पर नाइट्रिक अम्ल के अणु के संयोजकता सूत्र से इसकी तुलना कीजिए) :–



27. नाइट्रस अम्ल. यदि पोटैशियम अथवा सोडियम नाइट्रेट को गर्म किया जाये, तो क्रमश: लवण ऑक्सीजन का कुछ भाग खो देगा तथा नाइट्रस अम्ल HNO_2 के लवण में रूपांतरित हो जाएगा। लेड की उपस्थिति में वियोजन अधिक तेज़ी से घटता है, क्योंकि लेड उत्सर्जित ऑक्सीजन का स्थिरीकरण करता है:

$$KNO_3 + Pb = KNO_2 + PbO$$

नाइट्रस अम्ल के लवण—नाइट्राइट क्रिस्टल बनाते हैं जल में भली प्रकार विलेय हैं (यहाँ सिल्वर नाइट्राइट अपवाद है)। सोडियम नाइट्राइट $NaNO_2$ अनेक वर्णकों को बनाने में प्रयुक्त की जाती है।

जब नाइट्राइट का विलयन तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ अभिक्रिया करता है तो स्वतंत्र नाइट्रस अम्ल प्राप्त होता है:

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_2$$

यह एक क्षीण अम्ल है $(K = 4 \times 10^{-4})$ तथा केवल बहुत ही तनु जलीय विलयनों में ज्ञात होता है। यदि विलयन सान्द्रित हो या गर्म किया जाये तो नाइट्रस अम्ल वियोजित हो जाता है:

$$2HNO_2 = NO + NO_2 + H_2O$$

नाइट्रस अम्ल में नाइट्रोजन की उपचयन सँख्या $+3$ है, यानी नाइट्रोजन की न्यूनतम तथा अधिकतम उपचयन सँख्याओं के मध्यवर्ती है। अतएव, HNO_2 उपचयन-अपचयन द्वैधता प्रदर्शित करता है। यह अपचायकों के साथ अभिक्रियाओं में अपचयित हो जाता है (सामान्यत: NO में), तथा अपचायकों के साथ अभिक्रिया में HNO_3

में उपचयित हो जाता है। इसका उदाहरण निम्न अभिक्रियाएँ हैं:

$$2HNO_2 + 2KI + H_2SO_4 = 2NO\uparrow + I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$5HNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5HNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

28. नाइट्रिक अम्ल. शुद्ध नाइट्रिक अम्ल एक रंगहीन द्रव है जिसका घनत्व 1.51 ग्रा०/से० मी०^3 तथा हिमांक $-42°$ सें० है, जब यह पारदर्शी क्रिस्टलीय संगुटीकरण में रूपांतरित हो जाता है। वायु में यह सान्द्रित हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की भाँति वाष्प बनाता है, क्योंकि इसकी वाष्प वायु में उपस्थित नमी के साथ धुंध की महीन बूंदें बनाती है।

नाइट्रिक अम्ल स्थायी नहीं है। प्रकाश के प्रभाव में भी यह धीरे-धीरे वियोजित हो जाता है:

$$4HNO_3 = 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow + 2H_2O$$

वियोजन की गति ताप में वृद्धि तथा अम्ल की सान्द्रता में वृद्धि के साथ बढ़ती है। उत्सर्जित नाइट्रोजन डाइऑक्साइड अम्ल में विलीन होकर इसे भूरे-लाल रंग का बना देती है।

नाइट्रिक अम्ल सर्वाधिक प्रबल अम्लों में एक है। तनु विलयनों में यह H^+ तथा NO_3^- आयनों में पूर्णतया वियोजित हो जाता है।

नाइट्रिक अम्ल की एक विशेषता इसकी प्रत्यक्ष उपचयन शक्ति है। नाइट्रिक अम्ल सर्वाधिक प्रबल उपचायकों में से एक है। यह अनेक अधातुओं को उनके क्रमशः अम्लों में उपचयित कर देता है। उदाहरणतया, नाइट्रिक अम्ल में सल्फर का क्वथन करने पर धीरे-धीरे सल्फ्यूरिक अम्ल में उपचयित हो जाता है, तथा फॉस्फोरस फास्फोरिक अम्ल में उपचयित हो जाती है। प्रदीप्त कोयला सान्द्रित HNO_3 में डुबोने पर एक तीव्र ज्वाला में टूट जाता है।

नाइट्रिक अम्ल लगभग सभी धातुओं के साथ अभिक्रिया करता है (यहाँ, स्वर्ण, प्लैटीनम, टेन्टेलम, रोडियम तथा इरीडियम अपवाद हैं), तथा नाइट्रेटों में रूपांतरित कर देता है, तथा कुछ को ऑक्साइडों में रूपांतरित कर देता है।

सान्द्रित HNO_3 कुछ धातुओं को निष्क्रिय बना देता है। लोमोनोसोव ने खोज कर ही ली थी कि लोह तनु नाइट्रिक अम्ल में आसानी से विलीन हो जाता है तथा ठंडे सान्द्रित HNO_3 में विलीन नहीं होता। बाद में ज्ञात हुआ कि नाइट्रिक अम्ल क्रोमियम तथा ऐलुमिनियम पर समान प्रभाव डालता है। ये धातु सान्द्रित नाइट्रिक अम्ल के प्रभाव से निष्क्रिय अवस्था में आ जाते हैं (दे० भाग 1, विभाग 100)।

नाइट्रिक अम्ल में नाइट्रोजन की उपचयन सँख्या $+5$ है। उपचायक की भूमिका निभाते हुये HNO_3 का अनेक उत्पादों में अपचयन हो जाता है:

$$\overset{+IV}{NO_2} \quad \overset{+III}{N_2O_3} \quad \overset{+II}{NO} \quad \overset{+I}{N_2O} \quad \overset{O}{N_2} \quad \overset{-III}{NH_4NO_3}$$

इनमें से कौनसा पदार्थ बना है, अर्थात् प्रत्येक स्थिति में नाइट्रिक अम्ल का कितना अपचयन होता है—इस बात पर निर्भर करता है कि अपचायक किस प्रकृति का था, अभिक्रिया की अवस्था क्या थी, तथा मुख्यतः अम्ल की सान्द्रता क्या थी। HNO_3 की सान्द्रता जितनी अधिक होगी, इसका अपघटन उतना ही कम होगा। नाइट्रोजन डाइऑक्साइड का सबसे अधिक उत्सर्जन सान्द्रित अम्लों के साथ अभिक्रिया में होता है। कम सक्रियता वाले धातुओं, जैसे कापर, के साथ तनु नाइट्रिक अम्ल की अभिक्रिया में नाइट्रोजन मोनो ऑक्साइड NO बनती है। अधिक सक्रिय धातुओं के साथ—जिंक, लोह—N_2O बनती है। बहुत ही अधिक तनु नाइट्रिक अम्ल सक्रिय धातुओं जैसे जिंक, मैग्नीशियम तथा ऐलुमिनियम के साथ अभिक्रिया करके अमोनियम आयन बनाता है जो अम्ल के साथ अमोनियम नाइट्रेट बनाता है। प्रायः एक ही समय में अनेक उत्पाद बनते हैं। उदाहरणतया, नाइट्रिक अम्ल के साथ धातु की उपचयन अभिक्रियाओं के समीकरण निम्न दिये गये हैं :

$$Cu + HNO_3 \text{ (सान्द्रित)} \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2 \uparrow + H_2O$$

$$Cu + HNO_3 \text{ (तनु)} \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO \uparrow + H_2O$$

$$Mg + HNO_3 \text{ (तनु)} \longrightarrow Mg(NO_3)_2 + N_2O \uparrow + H_2O$$

$$Zn + HNO_3 \text{ (बहुत तनु)} \longrightarrow Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + H_2O$$

(ये समीकरण असंतुलित हैं, तथा पाठक स्वयं इन्हें संतुलित करे)।

जब नाइट्रिक अम्ल धातुओं पर अभिक्रिया करता है, तो नियमतः हाइड्रोजन का उत्सर्जन नहीं होता।

जब अधातुओं का उपचयन होता है, तो सान्द्रित नाइट्रिक अम्ल, धातुओं की भाँति, NO_2 में अपचयित हो जाता है, उदाहरणतया :

$$S + 6HNO_3 = H_2SO_4 + 6NO_2 \uparrow + 2H_2O$$

अधिक तनु अम्ल प्रायः NO में अपचयित हो जाता है, जैसे

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO \uparrow$$

ऊपर दिये गये उदाहरण धातुओं तथा अधातुओं के साथ नाइट्रिक अम्ल की अभिक्रियाओं की विशिष्ट स्थितियों को प्रदर्शित करते हैं। सामान्यतः, HNO_3 के भाग लेने से आरम्भ होने वाली उपचयन-अपचयन अभिक्रियाएँ अधिक जटिल होती हैं।

नाइट्रिक अम्ल का एक आयतन तथा सान्द्रित हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के तीन या चार आयतनों के मिश्रण को ऐक्वारेजिया कहते हैं (लैटिन शब्द, जिसका अर्थ है—राजकीय जल)। ऐक्वारेजिया में कुछ धातु विलीन हो जाते हैं जो नाइट्रिक अम्ल में अभिक्रिया नहीं करते, इनमें "राजकीय धातु"—स्वर्ण भी सम्मिलित है। इसके

प्रक्रिया का कारण है नाइट्रिक अम्ल हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का उपचयन करके स्वतंत्र क्लोरीन का उत्सर्जन करता है तथा नाइट्रोजन आक्सीक्लोराइड NOCl बनता है :

$$\overset{+V}{HNO_3} + 3HCl = Cl_2 + 2H_2O + \overset{+III}{NOCl}$$

नाइट्रोजन ऑक्सीक्लोराइड अभिक्रिया की मध्यवर्ती है तथा वियोजित हो जाती है :

$$2NOCl = 2NO + Cl_2$$

उत्सर्जन के समय क्लोरीन परमाणुओं से बनी हुई होती है, और इसी कारणवश ऐक्वारेजिया की उपचयन शक्ति बहुत अधिक होती है। स्वर्ण तथा प्लैटिनम की उपचयन अभिक्रियाएँ निम्न प्रकार घटती हैं :

$$Au + HNO_3 + 3HCl = AuCl_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$
$$3Pt + 4HNO_3 + 12HCl = 3PtCl_4 + 4NO\uparrow + 8_2HO$$

स्वर्ण (III) क्लोराइड तथा प्लैटिनम (IV) क्लोराइड संयुक्त यौगिक $H[AuCl_4]$ तथा $H_2[PtCl_6]$ बनाते हैं तथा इसमें हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की मात्रा अधिक होती है।

नाइट्रिक अम्ल अनेक कार्बनिक पदार्थों के साथ अभिक्रिया करता है तथा कार्बनिक यौगिक के अणु में एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणु का नाइट्रोजन $-NO_2$ द्वारा प्रतिस्थापन हो जाता है। इस प्रक्रिया को नाइट्रोकरण कहते हैं तथा कार्बनिक रसायन में इसका बहुत महत्व है।

HNO_3 अणु की इलेक्ट्रानी संरचना का अध्ययन भाग 1, विभाग 44 में किया गया है।

नाइट्रिक अम्ल नाइट्रोजन का एक सबसे अधिक महत्वपूर्ण यौगिक है। इसकी बहुत अधिक मात्रा उर्वरकों के उत्पादन, विस्फोटक तथा कार्बनिक वर्णकों को बनाने में प्रयुक्त की जाती है; अनेक उपचयन प्रक्रियाओं में यह उपचायक के रूप में प्रयुक्त होता है, कक्ष प्रक्रिया द्वारा सल्फ्यूरिक अम्ल के उत्पादन में भाग लेता है, तथा सेलूलोस लेकर, वार्निश तथा सिनेमा फिल्म को बनाने में भी प्रयुक्त किया जाता है।

नाइट्रिक अम्ल के लवण नाइट्रेट कहलाते हैं। ये सभी जल में भली प्रकार विलीन हो जाते हैं, और गर्म किये जाने पर ये वियोजित हो जाते हैं तथा ऑक्सीजन उत्सर्जित करते हैं, व अधिकाँश सक्रिय धातुओं के नाइट्रेट नाइट्राइटों में रूपांतरित हो जाते हैं :

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2\uparrow$$

अधिकांश शेष धातुओं के नाइट्रेट धातु की ऑक्साइड, ऑक्सीजन तथा नाइट्रोजन डाइऑक्साइड में गर्म किये जाने पर वियोजित हो जाते हैं। उदाहरणतया,

$$2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

अंत में, सबसे कम सक्रिय धातुओं के नाइट्रेट (जैसे, सिल्वर तथा स्वर्ण) स्वतंत्र धातुओं में वियोजित हो जाते हैं :

$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 \uparrow + O_2 \uparrow$$

उच्च ताप पर नाइट्रेट प्रबल उपचायक हैं क्योंकि ये सरलता से ऑक्सीजन छोड़ देते हैं। इनके जलीय विलयन, विलोमतः, वस्तुतः उपचयन गुण प्रदर्शित नहीं करते।

सबसे अधिक महत्वपूर्ण सोडियम, पोटैशियम, अमोनियम तथा कैल्सियम के नाइट्रेट हैं।

सोडियम नाइट्रेट $NaNO_3$ की वहुत अधिक मात्रा प्रकृति में केवल चिली में पायी जाती है, इसीलिये इसे प्रायः चिली साल्टपेटर कहते हैं।

पोटैशियम नाइट्रेट KNO_3 की भी थोड़ी मात्रा प्रकृति में पायी जाती है, लेकिन मुख्यतः इसे कृत्रिम रूप से सोडियम नाइट्रेट तथा पोटैशियम क्लोराइड की अभिक्रिया द्वारा बनाया जाता है। ये दोनों लवण अर्वरकों के रूप में प्रयुक्त किये जाते हैं; पोटैशियम नाइट्रेट में पौधों के लिये आवश्यक दो तत्त्व होते हैं: नाइट्रोजन एवं पोटैशियम। सोडियम तथा पोटैशियम नाइट्रेट काँच उद्योग तथा खाद्य उद्योग में खाद्य पदार्थों के परिरक्षण में भी प्रयुक्त होते हैं।

कैल्सियम नाइट्रेट $Ca(NO_3)_2$ की बहुत अधिक मात्रा नाइट्रिक अम्ल को चूने द्वारा निष्प्रभावित करके प्राप्त की जाती है। इसे उर्वरक के रूप में प्रयुक्त किया जाता है।

अमोनियम नाइट्रेट NH_4NO_3 – दे० पृ० 85।

29. नाइट्रिक अम्ल का औद्योगिक उत्पादन. नाइट्रिक अम्ल को बनाने की आधुनिक औद्योगिक विधियाँ वायु की ऑक्सीजन द्वारा अमोनिया के उत्प्रेरकीय उपचयन पर आधारित हैं। अमोनिया के गुणों का वर्णन करते समय (दे० विभाग 23) यह बताया गया था कि यह आक्सीजन में जलती है, तथा इसके उत्पाद जल व स्वतंत्र नाइट्रोजन हैं। लेकिन उत्प्रेरकों की उपस्थिति में आक्सीजन द्वारा अमोनिया का उपचयन विभिन्न प्रकार हो सकता है। यदि अमोनिया एवं वायु के मिश्रण को उत्प्रेरक के ऊपर से गुजारा जाये, तो 750° सें० ताप पर और मिश्रण की निश्चित संरचना होने पर NH_3 लगभग पूर्णतः NO में परिवर्तित हो जाएगी :

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O \qquad + 907 \text{ कि० जू०}$$

प्राप्त होने वाली NO सरलता से NO_2 में रूपांतरित हो जाएगी, **तथा** अन्तिम जल के साथ वायु की ऑक्सीजन की उपस्थिति में अभिक्रिया करके नाइट्रिक अम्ल बनाएगी (दे० विभाग 26)

अमोनिया के उपचयन में प्लैटिनम आधारित ऐलॉय उत्प्रेरकों के रूप में प्रयुक्त होते हैं।

अमोनिया के उपचायन द्वारा प्राप्त नाइट्रिक अम्ल 60% से अधिक सान्द्रता नहीं रखता। आवश्यकतानुसार, इसे सान्द्रित किया जा सकता है।

रासायनिक उद्योग में बिकने वाले तनु नाइट्रिक अम्ल की सान्द्रता 55.47 तथा 45%, और सान्द्रित अम्ल की –98 एवं 97% होती है। सान्द्रित अम्ल ऐलुमिनियम टैंकों में, तथा तनु अम्ल गाड़ियों द्वारा अम्ल-प्रतिरक्षी स्टील टैंकों में ले जाया जाता है।

30. प्रकृति मे नाइट्रोजन चक्र. कार्बनिक पदार्थों के क्षय के पश्चात् उनमें विद्यमान नाइट्रोजन की काफ़ी अधिक मात्रा अमोनिया में रूपांतरित हो जाती है, जो भूमि में स्थित नाइट्रिकारी जीवाणुओं के प्रभाव से नाइट्रिक अम्ल में उपचयित हो जाती है। अन्तिम भूमि के कार्बोनिटों के साथ अभिक्रिया आरम्भ करके, जैसे कैल्सियम कार्बोनेट $CaCO_3$ के साथ, नाइट्रेट बनाता है:

$$2HNO_3 + CaCO_3 = Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

फिर भी, नाइट्रोजन की कुछ मात्रा क्षय में हमेशा स्वतंत्र अवस्था में वायुमंडल में उत्सर्जित हो जाती है। स्वतंत्र नाइट्रोजन कार्बनिक पदार्थों, लकड़ी, कोयले तथा पीट वानस्पतिक कोयला जलने में भी उत्सर्जित होती है। जीवाणु वायु का सीमित सम्पर्क पाकर भी नाइट्रेटों से नाइट्रोजन निष्कासित कर सकते हैं, और उनका वियोजन करके स्वतंत्र नाइट्रोजन का उत्सर्जन कर सकते हैं। इन अनाइट्रिकारी जीवाणुओं की प्रक्रिया के परिणामस्वरूप नाइट्रोजन की कुछ मात्रा एक ऐसे रूप से, जो हरे पौधों द्वारा स्वांगीकर है (नाइट्रेट), अप्राप्य रूप में (स्वतंत्र नाइट्रोजन) परिवर्तित हो जाती है। अतएव, मृत पौधों से सम्पूर्ण नाइट्रोजन भूमि में नहीं आती है, इसकी कुछ मात्रा धीरे-धीरे स्वतंत्र अवस्था में चली जाती है।

खनिज नाइट्रोजन योगिकों का निरंतर कम होते जाना पृथ्वी पर सम्पूर्ण जीवन के अंत का कारण काफ़ी समय पूर्व बन गया होता, यदि प्रकृति में ऐसी प्रक्रियाएँ न होती जो इस कमी की पूर्ति करती रहती हैं। इन प्रक्रियाओं में सर्वप्रथम वायुमंडल में होने वाले वैद्युत् विसर्जन हैं जिनके दौरान हमेशा नाइट्रोजन ऑक्साइड की निश्चित मात्रा अवश्य ही बनती हैं। अन्तिम जल के मिलकर नाइट्रिक अम्ल बनाती है जो भूमि में नाइट्रेटों में रूपांतरित हो जाता है। भूमि में नाइट्रोजन यौगिकों की कमी पूर्ण करने का अन्य स्रोत नाइट्रोबैक्टीरिया की जैव क्रिया है जो वायुमंडलीय नाइट्रोजन का अवशोषण करने के योग्य होता है। इनमें से कुछ जीवाणु फली श्रेणी के कुछ पौधों के मूलों पर इकट्ठे हो जाते हैं और विशिष्ट ग्रन्थिकाएँ बनाते हैं। इसीलिये इन्हें ग्रन्थिका जीवाणु भी कहा गया है। वायुमंडलीय नाइट्रोजन का स्वांगीकरण करने में ग्रन्थिका जीवाणु इसे नाइट्रोजन यौगिकों में रूपांतरित कर देते हैं, तथा पौधें अपने क्रम में अंतिम को प्रोटीन एवं अन्य संयुक्त पदार्थों में परिवर्तित कर देते हैं।

अतएव, प्रकृति में नाइट्रोजन का निरंतर क्रम चलता रहता है। लेकिन प्रति वर्ष सर्वाधिक प्रोटीनयुक्त पौधों को, जैसे गेहूँ, फसल की कटाई के समय खेतों से निकाल लिया जाता है। यही कारण है कि भूमि में उर्वरकों को डालना आवश्यक है क्योंकि इससे पौधों के पोषण के लिये आवश्यक सर्वाधिक महत्त्वपूर्ण तत्त्वों की कमी की पूर्ति हो जाएगी।

पौधों के पोषण तथा उर्वरकों द्वारा फसल में वृद्धि करने का अध्ययन रसायन की एक विशेष शाखा का विषय है जिसे कृषि-रसायन कहते हैं। इस विज्ञान के विकास में महत्त्वपूर्ण योग फ्राँसीसी वैज्ञानिक ज० बाउसिनगाल, जर्मन रसायनविद् ज० लाइबिग तथा रूसी वैज्ञानिक द० प्रयानिशनीकोव का है।

फ़ास्फोरस (Phosphorus)

31. फास्फ़ोरस स्रोत, उत्पादन तथा गुण. फास्फोरस की गिनती काफ़ी प्रचलित तत्त्वों में की जाती है। भू-पर्पटी में इसकी मात्रा लगभग 0.1% (द्रव्यमान) है। इसके प्रबल उपचयन गुण के कारण फास्फोरस प्रकृति में स्वतंत्र अवस्था में नहीं मिलती। फास्फोरस का सबसे महत्त्वपूर्ण प्राकृतिक यौगिक है कैल्सियम फास्फेट (या कैल्सियम ऑर्थोफास्फेट) $Ca_3(PO_4)_2$, जो कभी-कभी खनिज फास्फोराइट के रूप में बड़ी मात्रा में पाया जाता है। सोवियत संघ में फास्फोराइट के सबसे बड़े भंडार दक्षिण कज़ाखस्तान में कारा-ताउ पहाड़ों में हैं। खनिज ऐपाटाइट, जिसमें $Ca_3(PO_4)_2$ के अतिरिक्त CaF_2 या $CaCl_2$ भी होता है, भी काफ़ी स्थानों पर पाया जाता है। ऐपाटाइट के विशाल भंडार वंर्तमान शताब्दी के तीसरे दशक में कोला प्रायद्वीप पर पाये गये थे। यह भंडार विश्व में सबसे बड़ा है।

नाइट्रोजन की भाँति फास्फोरस भी सभी जैव प्राणियों के लिये आवश्यक है, क्योंकि यह दोनों ही – वनस्पति एवं प्राणि – उद्गम के कुछ प्रोटीनों का घटक है। पौधों में फास्फोरस मुख्यतः बीज प्रोटीन में, तथा प्राणियों में – दुग्ध, रूधिर, मस्तिष्क तथा तंत्रिका ऊतकों के प्रोटीनों में होती है। फास्फोरस की बड़ी मात्रा कशेरूकों की अस्थियों में भी पायी जाती है जहाँ यह मुख्यतः $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ तथा $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3 \cdot H_2O$ यौगिकों के रूप में होती है। न्यूकलीक अम्ल – सभी जैव जीवों में पाये जाने वाला संयुक्त कार्बनिक पॉलिमर यौगिक होता है इस में फास्फोरस फास्फोरिक अम्ल के अम्लीय शेष के रूप में होती है। न्यूक्लीक अम्ल जैव कोशिकाओं के आनुवंशिक गुणों को पारगमन करने में प्रत्यक्ष भूमिका निभाता है।

फास्फोरस तथा इसके यौगिकों को वनाने में फास्फोराइट तथा ऐपाटाइट प्रारम्भिक पदार्थ हैं। प्राकृतिक फास्फोराइट या ऐपाटाइट अवचूर्णित किया जाता है, फिर रेत तथा कोयले के साथ मिलाया जाता है, तथा वैद्युत भट्टी में वायु की अनुपस्थिति में

गर्म किया जाता है। अभिक्रिया का क्रम समझने के लिये आइये मान ले कि कैल्सियम फास्फेट कैल्सियम ऑक्साइड तथा फास्फोरिक ऐनहाइड्राइड का योगिक है ($3CaO \cdot P_2O_5$)। रेत मुख्यत: सिलीकेन डाइऑक्साइड SiO_2 से बनी हुई होती है। उच्च ताप पर सिलिकेन डाइऑक्साइड फास्फोरिक ऐनहाइड्राइड का विस्थापन करके कैल्सियम ऑक्साइड के साथ मिलकर सरलता से संगलनीय कैल्सियम सिलिकेट $CaSiO_3$ बनाती है; जबकि फास्फोरिक ऐनहाइड्राइड का अपघटन कोयले द्वारा स्वतंत्र फास्फोरस में हो जाता है:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + P_2O_5$$
$$P_2O_5 + 5C = 2P + 5CO$$

इन दोनों समीकरणों का योग करने पर:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 3CaSiO_3 + 2P + 5CO$$

फास्फोरस का उत्सर्जन एक वाष्प के रूप में होता है जो जल के नीचे एक बर्तन में संघनित हो जाता है। फास्फोरस अनेक अपररूपी रूपांतरण बनाती है।

श्वेत फास्फोरस ठोस अवस्था में प्राप्त होती है जब फास्फोरस वाष्प को शीघ्रता से ठँडा किया जाता है; इसका घनत्त्व 1.83 ग्रा०/से० मी^{3}० है। शुद्ध श्वेत फास्फोरस एकदम रंगहीन तथा पारदर्शी होती है; व्यावसायिक उत्पाद प्राय: पीले-से रंग का होता है तथा मोम जैसा लगता है। श्वेत फास्फोरस ठँड में भंगुर होती है, लेकिन 15° सें० से ऊपर ताप पर मृदु हो जाती है तथा चाकू द्वारा आसानी से काटी जा सकती है।

श्वेत फास्फोरस वायु में शीघ्रता से उपचयित हो जाती है तथा अन्धकार में दीप्तिमान होती है। इस कारणवश् इसे फास्फोरस कहा जाता है, ग्रीक भाषा में इस शब्द का अर्थ है—"प्रकाश वाली"। थोड़ा-सा गर्म करने पर जिसके लिये घर्षण ही पर्याप्त है, फास्फोरस ज्वलित हो उठती है तथा ऊष्मा का बहुत अधिक मात्रा में उत्सर्जन करती है। यह उपचयन में ऊष्मा के उत्पन्न होने से वायु में एकदम ज्वलित हो सकती है। श्वेत फास्फोरस की उपचयन से रक्षा करने के लिये इसे जल के अन्दर रखा जाता है—यह जल में अविलेय है। यह कार्बन डाइसल्फाइड में भली प्रकार विलेय है।

श्वेत फास्फोरस की आण्विक क्रिस्टलीय लैटिस होती है, जिसमें P_4 चतुष्फलकीय अणु बिन्दुओं पर स्थित होते हैं। इन अणुओं में परमाणुओं के बीच आबन्धी बल अपेक्षाकृत निम्न होता है। श्वेत फास्फोरस की ऊच्च रासायनिक सक्रियता का यही कारण है।

श्वेत फास्फोरस एक तीव्र विष है जिसकी मामूली-सी मात्रा भी घातक होती है।

यदि श्वेत फास्फोरस को 250-300° सें० ताप पर काफ़ी देर तक वायु की अनु-

परिस्थिति में गर्म किया जाये तो यह तत्व के अन्य रूपांतर में परिवर्तित हो जाएगी जिसका रंग लाल-बैंगनी-सा होगा तथा जिसे लाल फास्फोरस कहते हैं। यही रूपांतरण प्रकाश के प्रभाव में भी घटता है, लेकिन धीरे-धीरे स्थान लेता है।

लाल फास्फोरस के गुण श्वेत रूपांतरण के गुणों से एकदम भिन्न हैं। यह वायु में बहुत ही धीरे-धीरे उपचयित होती है, अन्धकार में प्रदीप्त नहीं होती, केवल 260° सें० पर ज्वलित होती है, कार्बन डाइसॉल्फाइड में विलीन नहीं होती तथा विषैली भी नहीं है। इसका घनत्व 2.0–2.4 ग्रा०/से० मी०^3 है। इसके घनत्व का परिवर्ती मान इस तथ्य पर आधारित है कि लाल फास्फोरस के अनेक स्वरूप हैं। इनकी संरचना आज तक ज्ञात नहीं हो सकी है, लेकिन यह पॉलिमर पदार्थ के रूप में जानी जाते हैं।

अधिक गर्म किये जाने पर लाल फास्फोरस गलित न होकर वाष्पित (उर्ध्वपातन) हो जाती है।

श्याम फास्फोरस श्वेत रूपांतरन को बहुत अधिक दाब पर 200-220° सें० ताप पर गर्म करने के परिणामस्वरूप प्राप्त होती है। यह देखने में ग्रैफाइट जैसी होती है, तथा स्पर्श करने में ग्रीज़ जैसी होती है, और अन्य रूपांतरों से अधिक भारी होती है। इसका घनत्व 2.7 ग्रा०/से० मी०^3 है। श्याम फास्फोरस अर्धचालक है (दे० पृ० 236)।

फास्फोरस के अनेक उपयोग हैं। इसका काफ़ी अधिक भाग माचिस बनाने में प्रयुक्त होता है।

लाल रूपांतर माचिस उद्योग में प्रयुक्त होता है। यह माचिस की डिबिया के प्राश्र्व में लगाये जाने वाले यौगिक में होता हैं, जिस पर माचिस को रगड़ा जाता है। माचिस के सिरे पर दाह्य पदार्थों का मिश्रण होता है जिसमें पोटैशियम क्लोरेट और (MnO_2, Fe_2O_3 इत्यादि) लवणों के वियोजन का उत्प्रेरण करने वाले योगिक होते हैं।

माचिस उद्योग के अतिरिक्त धात्विकी में भी फास्फोरस प्रयुक्त होती है। इसे कुछ निश्चित अर्ध चालकों को बनाने में प्रयुक्त किया जाता है, जैसे गैलियम फास्फाइड GaP तथा इंडियम फास्फाइड InP। इसकी थोड़ी-सी मात्रा अनिवार्य सम्मिश्रण के रूप में अन्य अर्धचालकों में भी होती है। कुछ धात्विक पदार्थों, जैसे टिन ब्रॉन्ज, में भी इसकी थोड़ी-सी मात्रा होती है।

जब फास्फोरस जलती है, तो एक गाढ़ा श्वेत धुआँ बनता है; इसीलिये इसे राकेट बमों (तोपखाने, बमों, आदि) को भरने में प्रयुक्त किया जाता है ताकि उनसे धूमपट बनाया जा सके। फास्फोरस का बड़ी मात्रा आर्गेनोफास्फोरस विरचन, जिसमें अत्यधिक प्रभवशाली कीटनाशक सम्मिलित है, बनाने में प्रयुक्त होती है।

स्वतंत्र फास्फोरस काफ़ी अधिक सक्रिय होती है। यह अनेक प्रारम्भिक पदार्थों के साथ प्रत्यक्ष अभिक्रिया करती है तथा ऊष्मा का बड़ी मात्रा में उत्सर्जन करती है।

फास्फोरस सबसे अधिक सरलता से आक्सीजन के साथ मिलती है, फिर हैलोजेन, सल्फर, तथा कई धातुओं के साथ मिलती है। अन्तिम स्थिति में, नाइट्रोइडों की भाँति, फास्फाइड बनते हैं जैसे, Ca_3P_2 और Mg_3P_2। ये सभी गुण विशेषत: प्रत्यक्ष रूप में श्वेत फास्फोरस में पाये जाते हैं; लाल फास्फोरस कम सक्रिय है; तथा श्याम रूपांतर प्राय: रासायनिक अभिक्रिया में प्रवेश कठिनता से करती है।

32. **हाइड्रोजन एवं हैलोजेन के साथ फास्फोरस के यौगिक.** हाइड्रोजन के साथ, फास्फोरस गैसीय हाइड्रोजन फॉस्फाइड अथवा फास्फीन PH_3 बनाती है। इसे श्वेत फास्फोरस को क्षारकीय विलयन के साथ क्वथन करके या हाइड्रोजन क्लोराइड और कैल्सियम फास्फाइड Ca_3P_2 की अभिक्रिया करके प्राप्त किया जा सकता है:

$$Ca_3P_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2PH_3 \uparrow$$

फास्फीन एक रंगहीन गैस है जिसकी गंध लहसुन जैसी होती है। यह अत्यधिक विषैली है*। यह वायु में जल कर डाइफास्फोरस पेन्टाआक्साइड व जल बनाती है

$$2PH_3 + 4O_2 = P_2O_5 + 3H_2O$$

फास्फीन के मूल गुण इसके नाइट्रोजन प्रतिरूप-अमोनिया की तुलना में अधिक क्षीण होते हैं। यह केवल प्रबलतम अम्लों के साथ लवण बनाती है, जैसे: $HClO_4$ तथा HCl। इन लवणों में फास्फोनियम आयन PH_4^+ धनायन है। इसका उदाहरण है फास्फोनियम क्लोराइड PH_4Cl। फास्फोनियम लवण बहुत ही अस्थायी यौगिक होते हैं। जल के सम्पर्क में आकर ये हाइड्रोजन हैलाइड एवं फास्फीन में वियोजित हो जाते हैं।

फास्फोरस सभी हैलोजेन के साथ प्रत्यक्ष रूप से मिश्रित होती है तथा बहुत अधिक ऊष्मा का उत्सर्जन होता है। क्लोरीन के साथ फास्फोरस के यौगिक व्यवहारिक महत्त्व रखते हैं।

जब गलित फास्फोरस के ऊपर से क्लोरीन गुज़ारी जाती है तो फास्फोरस ट्राइक्लोराइड PCl_3 प्राप्त होती है। यह 75° सें० ताप पर क्वथन करने वाला द्रव है।

जल में PCl_3 का पूर्णतया जलापघटन हो जाता है और हाइड्रोजन क्लोराइड एवं फास्फोरस अम्ल H_3PO_3 प्राप्त होते हैं:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

जब फास्फोरस ट्राइक्लोराइड में से क्लोरीन गुज़ारी जाती है, तो फास्फोरस पेन्टाक्लोराइड PCl_5 प्राप्त होती है। सामान्य स्थितियों में यह एक ठोस श्वेत संगुटिका

---

*द्रवित डाइफास्फीन P_2H_4 जिसकी वाष्प वायु में स्वयं ज्वलित हो जाती है, की थोड़ी-सी मात्रा कभी-कभी फास्फीन के साथ ही बन जाती है।

बनाती है। फास्फोरस पेंटाक्लोराइड भी जल द्वारा विघटित हो जाती है तथा हाइ-ड्रोजन क्लोराइड एवं फास्फोरस अम्ल बनाती है। ब्रोमीन, आयोडिन एवं फ्लुओरीन के साथ फास्फोरस सदृश यौगिक बनाती है।

फास्फोरस क्लोराइड को अनेक कार्बनिक पदार्थों के संश्लेषण में प्रयुक्त किया जाता है।

33. **फ़ास्फ़ोरस के ऑक्साइड तथा अम्ल.** फास्फोरस के सबसे महत्त्वपूर्ण आक्साइड P_2O_3 तथा P_2O_5 हैं।

डाइफास्फोरस ट्राइऑक्साइड या फास्फोरस ऐनहाइड्राइड P_2O_3 फास्फोरस के मंद उपचयन के दौरान बनती है या तब बनती है जब फास्फोरस का ज्वलन आक्सीजन की अपर्याप्त मात्रा में हो, जैसे 23.8° सें० पर श्वेत क्रिस्टलों का गलन। निम्न ताप पर इसका आण्विक द्रव्यमान P_4O_6 (टेट्राफास्फोरस हैक्सोक्साइड) के सूत्र के सदृश होता है। ठँडे जल के सम्पर्क में डाइफास्फोरस ट्राईऑक्साइड मंद गति से अभिक्रिया करके फास्फोरस अम्ल H_3PO_3 बनाती है। डाइफास्फोरस ट्राइऑक्साइड तथा फास्फोरस अम्ल दोनों ही प्रत्यक्ष रूप से अपचयन गुण प्रदर्शित करते हैं।

डाइफास्फोरस पेंटाआक्साइड या फास्फोरिक ऐनहाइड्राइड P_2O_5 तब बनती है जब वायु या ऑक्सीजन में फास्फोरस एक श्वेत हिम जैसे विस्तीर्ण पदार्थ के रूप में जलती है। इसकी वाष्प का घनत्व P_4O_{10} सूत्र के सदृश होता है।

डाइफास्फोरस पेंटाआक्साइड जल के साथ शीघ्रता से मिश्रित हो जाती है और इसीलिये इसे काफ़ी तीव्र निर्जलीकारक के रूप में प्रयुक्त करते हैं। वायु में डाइफा-स्फोरस पेंटाआक्साइड नमी आकृष्ट करती है तथा शीघ्रता से मेटाफास्फोरिक अम्ल के प्रस्वेदन पदार्थ में रूपांतरित हो जाती है।

फास्फोरिक अम्ल. डाइफास्फोरस पेंटाआक्साइड के अनेक सदृश अम्ल हैं। इनमें से सबसे महत्वपूर्ण आर्थोफास्फोरिक अम्ल H_3PO_4 है, जिसे प्रायः फास्फोरिक अम्ल ही कहते हैं। अन्य फास्फोरिक अम्ल बहुलक यौगिक होते हैं। सभी फास्फोरिक अम्लों के ऋणायनों में चतुष्फलक के कोणों पर आक्सीजन के चार परमाणु फास्फोरस के परमाणु को घेरे हुये होते हैं जो sp^3-संकरण की अवस्था में होता है। आर्थोफास्फोरिक अम्ल पृथक चतुष्फलकों से बना हुआ होता है, जबकि अन्य फास्फोरिक अम्लों में PO_4 चतुष्फलक ऑक्सीजन परमाणुओं द्वारा पुंजों में जुड़े हुए होते हैं जिनमें फास्फोरस परमाणुओं की संख्या 2 से 10^5 तक होती है।

आर्थोफास्फोरिक अम्ल H_3PO_4 रंगहीन पारदर्शी क्रिस्टल बनाता है जिनका गलनाँक 42.35° सें० है। ये जल में काफ़ी भली प्रकार विलेय है।

आर्थोफास्फोरिक अम्ल प्रबल अम्ल नहीं है। इसके वियोजन स्थिराँक है : $K_1 = 8 \times 10^{-3}$, $K_2 = 6 \times 10^{-8}$ तथा $K_3 = 10^{-12}$ चूँकि यह त्रिक्षारकीय है, तो यह लवणों की तीन

श्रेणियाँ बनाता है: सामान्य लवण तथा अम्लीय लवण, जिसके अम्लीय अवशेष में एक या दो हाइड्रोजन परमाणु होते हैं। फास्फोरिक अम्ल के सामान्य लवण फास्फेट (आर्थो फास्फेट) कहलाते हैं, अम्लीय लवण हाइड्रोजन फास्फेट कहलाते हैं:

Na_3PO_4; $Ca_3(PO_4)_2$ – सामान्य, या तृतीयक फास्फेट.

$NaHPO_4$; $CaHPO_4$ – हाइड्रोजन, या माध्यमिक फास्फेट.

NaH_2PO_4; $Ca(H_2PO_4)_2$ – द्विहाइड्रोजन, या प्रारम्भिक फास्फोट.

द्विहाइड्रोजन फास्फेट जल में विलेय हैं। हाइड्रोजन तथा सामान्य फास्फेटों में केवल क्षारीय धातुओं और अमोनियम के लवण अच्छी प्रकार जल में विलेय होते हैं।

फास्फेट जलीय विलयनों में जलापघटित हो जाती है। क्षारीय धातुओं के सामान्य लवणों के विलयनों की अभिक्रियाएँ काफ़ी प्रबल क्षारीय होती है। उदाहरणतया, Na_3PO_4 के 1% विलयन की pH 12.1 है। अम्लीय लवणों के जलापघटन के साथ-साथ अम्लीय अवशेष का वियोजन होता है (दे० भाग 1, विभाग 92)। इसीलिये क्षारीय धातुओं के हाइड्रोजन फास्फेट के विलयनों की अभिक्रियाएँ क्षीण क्षारकीय होती है, तथा इन धातुओं के हाइड्रोजन फास्फेटों के विलयनों की अभिक्रियाएँ क्षीण अम्लीय होती है। जैसे Na_2HPO_4 के 1% विलयन की pH 8.9 होती है तथा NaH_2PO_4 के 1% विलयन की pH 6.4 होती है।

प्रयोगशाला में फास्फोरिक अम्ल को 30% HNO_3 के साथ फास्फोरस का उपचयन करके तैयार किया जाता है।

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO \uparrow$$

फास्फोरिक अम्ल का व्यावसायिक उत्पादन निष्कर्षण तथा तापीय विधि द्वारा होता है। प्रथम विधि का आधार प्राकृतिक फास्फेट व सल्फ्यूरिक अम्ल की प्रक्रिया है:

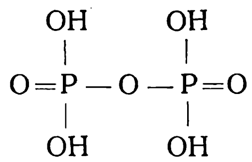
$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 \uparrow + 2H_3PO_4$$

इस प्रकार प्राप्त होने वाले फास्फोरिक अम्ल को कैल्सियम सल्फेट से फिल्टर कर लिया जाता है तथा वाष्पण द्वारा सान्द्रित कर लिया जाता है। तापीय विधि में प्राकृतिक फास्फेट को स्वतंत्र फास्फोरस में अपचयित किया जाता है, बाद में अन्तिम को जलाकर प्राप्त होने वाले फास्फोरिक ऐनहाइड्राइड को जल में विलीन कर लिया जाता है। इस विधि द्वारा प्राप्त तापीय फास्फोरिक अम्ल की शुद्धता एवं सान्द्रता उच्च होती है।

अग्र विभागों में वर्णित उर्वरकों के उत्पादन के अतिरिक्त, फास्फोरिक अम्ल अभिकारकों और अनेक कार्बनिक पदार्थों के उत्पादन एवं धातुओं पर रक्षी परत चढ़ाने में प्रयुक्त होता है। कैल्सियम तथा अमोनियम फास्फेट इनैमल तथा औषधीय उघोग में प्रयुक्त होते हैं।

अन्य सभी फास्फोरिक अम्ल PO_4 चतुष्फलक के जुड़ने के परिणाम हैं। इनमें से अधिकाँश अम्ल स्वतंत्र अवस्था में प्राप्त नहीं किये जा सके हैं। ये जलीय विलयनों में मिश्रणों या लवणों के रूप में ज्ञात हैं। फास्फेट संयुक्तों में PO_4 ग्रुप किस प्रकार जुड़े हुये हैं—इस आधार पर ये अम्ल पॉलीफास्फोरिक तथा मेटाफास्फोरिक अम्लों में विभाजित किया गया है। पॉलीफास्फोरिक अम्ल तथा उनके लवण—पॉलीफास्फेट—PO_3–O–PO_3—शृँखला में बने हुये होते हैं। मेटाफास्फोरिक अम्लों तथा उनके लवणों—मेटाफास्फेटों—में PO_4 चतुष्फलक चक्र बनाते हैं।

पॉलीफास्फोरिक अम्लों में केवल सरलतम—डाइफास्फोरिक (पायरोफास्फोरिक) अम्ल—$H_4P_2O_7$ को क्रिस्टलीय अवस्था में पृथक किया गया है। यह रंगहीन क्रिस्टल बनाता है जिनका गलनाँक 61° सें० है। $P_2O_7^{4-}$ आयन दो PO_4 चतुष्फलकों, जिनमें ऑक्सीजन परमाणु उभयनिष्ठ होता है, से बनता है। डाइफास्फोरिक अम्ल का संरचनात्मक सूत्र है:



डाइफास्फोरिक अम्ल जल में भली प्रकार विलीन हो जाता है तथा H_3PO_4 से अधिक प्रबल होता है (इसके वियोजन स्थिराँक हैं: $K_1 = 1.4 \times 10^{-1}$, $K_2 = 10^{-2}$, $K_3 = 2 \times \times 10^{-7}$, $K_4 = 4 \times 10^{-10}$)। इसके लवणों को डाइफास्फेट (पायरोफास्फेट) कहते हैं।

मेटाफास्फोरिक अम्लों का सामान्य सूत्र है: $H_nP_nO_{3n}$; यहाँ n का मान 3 से 8 तक कुछ भी हो सकता है। फिर भी बहुधा इनकी संरचना HPO_3 सूत्र द्वारा व्यक्त होती है। ये अम्ल काचाभ पदार्थ होते हैं। विलयनों में ये बहुलकों का स्वरूप प्राप्त कर लेते हैं जिनकी चक्रिक संरचना होती है। समय के साथ ये चक्र टूट जाते हैं और शृँखला पॉलीफास्फोरिक अम्ल तैयार हो जाते हैं। मेटाफास्फोरिक अम्ल विषैले होते हैं। मेटाफास्फोरिक अम्लों के लवण—मेटाफास्फेट होते हैं। इनमें से कुछ को क्रिस्टलों के रूप में पृथक किया गया है, जैसे $Na_3P_3O_9$, $Na_4P_4O_{12}$, तथा $Ca_3(P_3O_9)_2$। मेटाफास्फेट का प्रयोग जल को मृदु बनाने तथा उसकी संक्षारण सक्रियता को कम करने, वाष्प क्वथित्रों से द्रव दहन पृथक करने में होता है, और इसे कुछ अपमार्जकों की संरचना में भी प्रयोग किया जाता है।

34. खनिज उर्वरक. हम पहले भी बता चुके हैं कि भूमि में पौधों की वृद्धि एवं विकास के लिये आवश्यक तत्त्वों का डालना कृषि फसल को बढ़ाने के लिये अत्यन्त महत्व रखता है। ये तत्त्व भूमि में कार्बनिक (खाद, पीट, आदि) तथा खनिज (खनिज कच्चे पदार्थों के रासायनिक परिष्करण के उत्पाद) उर्वरकों के रूप में डाले

जाते हैं। इनका उत्पादन रासायनिक उद्योग की एक सबसे महत्त्वपूर्ण शाखा है। सर्वाधिक महत्त्वपूर्ण खनिज उर्वरक फास्फोरस उर्वरक हैं। प्राकृतिक फास्फोरस यौगिकों—फास्फोराइट तथा ऐपाटाइट—में फास्फोरस अविलेय सामान्य फास्फेट $Ca_3(PO_4)_2$ के रूप में होती है जो पौधों द्वारा कम मात्रा में स्वांगीकृत होती है। सरलता से स्वांगीकृत हो जाने वाले उर्वरक बनाने के लिये फास्फोराइट का रासायनिक परिष्करण किया जाता है ताकि सामान्य लवणों को अम्लीय लवणों में परिवर्तित किया जा सके। सर्वाधिक महत्त्वपूर्ण फास्फोरस उर्वरक—सुपरफास्फेट, द्वि-सुपरफास्फेट, और अवक्षेप—इस विधि द्वारा तैयार किये जाते हैं।

सुपरफास्फेट का उत्पादन करने के लिये महीन अवचूर्णित प्राकृतिक फास्फोराइट को सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ मिलाया जाता है। इस मिश्रण को तीव्रता से प्रक्षोभित करके निरन्तर कार्यरत कक्षों में डाला जाता है जहाँ अभिक्रिया समाप्त होती है :

$$Ca_3 (PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + Ca (H_2PO_4)_2$$

इसके परिणामस्वरूप कैल्सियम सल्फेट तथा डाइहाइड्रोजन फास्फेट $Ca(H_2PO_4)_2$ का मिश्रण प्राप्त होता है जो जल में अपेक्षाकृत सरलता से विलीन हो जाता है। दानेदार या अवचूर्ण स्वरूप में यही वह मिश्रण है जो सुपरफॉस्फेट कहलाता है।

सामान्य सुपरफास्फेट एक उर्वरक है जिसमें पोषक पदार्थों की अपेक्षाकृत कम मात्रा होती है।

द्विसुपरफास्फेट फास्फोरिक अम्ल द्वारा प्राकृतिक फास्फेट के वियोजन का उत्पाद है :

$$Ca_3 (PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca (H_3PO_4)_2$$

द्विसुपरफास्फेट में कैल्सियम सल्फेट नहीं होता है जो इसके परिवहन एवं भूमि में डालने के खर्चे को कम कर देता है।

अवक्षेप वह फास्फोरस उर्वरक है जिसमें कैल्सियम हाइड्रोजन फास्फेट $CaHPO_4$ होता है, जो जल में अविलेय है, परन्तु अम्लीय भूमि में डालने पर विलीन हो जाता है। ऊपर बनाये गये उर्वरक एकल उर्वरक कहलाते हैं क्योंकि इनमें पौधों के लिये आवश्यक केवल एक ही तत्त्व विद्यमान होता है। अधिक भविष्य प्रभावी उर्वरक मिश्रित उर्वरक हैं जिनमें अनेक पोषक पदार्थ विद्यमान होते हैं। ऐसे उर्वरक हैं : ऐमोफॉस तथा नाइट्रोफॉस्का।

ऐमोफास को प्राप्त करने के लिये फास्फोरस की अमोनिया के साथ अभिक्रिया की जाती है। निष्प्रभावन के आधार पर या तो मोनो अमोनियम फास्फेट $NH_4H_2PO_4$ या डाइअमोनियम फास्फेट $(NH_4)_2HPO_4$ बनता है।

नाइट्रोफॉस्का त्रिक उर्वरक है जिसमें नाइट्रोजन, फास्फोरस तथा पोटैशियम विद्यमान हैं। इसे प्राप्त करने के लिये अमोनियम हाइड्रोजन फास्फेट $(NH_4)_2HPO_4$,

अमोनियम नाइट्रोजन NH_4NO_3 तथा पोटैशियम क्लोराइड (या सल्फेट) का संयोजन किया जाता है।

अक्तूबर क्रान्ति से पूर्व रूस में वस्तुतः कोई भी खनिज उर्वरक नहीं बनाया जाता था ; सन् 1913 में अनेक लघु उद्योगों का कुल उत्पादन 89 000 टन था। सोवियत संघ में नए उद्योग केवल 1925–26 में लगाये गये तथा इसके बाद उत्पादन बड़े पैमाने पर आरम्भ हुआ।

सन् 1980 में उर्वरकों का उत्पादन 104 000 000 टन था। 1985 में इनका उत्पादन 150–155 000 000 टन होना चाहिये। उर्वरकों की सँख्या में वृद्धि होने के साथ-साथ इनका वर्गीकरण भी अधिक विस्तृत किया गया है। सर्वाधिक प्रभावी मिश्रित उर्वरकों के उत्पादन को काफ़ी अधिक बढ़ाने के लिये परियोजना बनायी गयी है।

माइक्रोउर्वरकों का वर्णन पृ० 284 पर किया गया है।

आर्सेनिक ऐन्टिमनी, बिस्मथ

35. **आर्सेनिक** (Arsenicum). प्रकृति में आॅर्सेनिक मुख्यतः धातुओं या सल्फर के साथ यौगिकों के रूप में पाया जाता है तथा स्वतंत्र अवस्था में केवल विरल ही मिलता है। भू-पर्पटी में आर्सेनिक की मात्रा 0.0005% (द्रव्यमान) है।

सामान्यतः आर्सेनिक मिसपिकेल (आर्सेनोपाइराइट) FeAsS से बनाया जाता है। वायु में गर्म किये जाने पर डाइआर्सेनिक ट्राइआक्साइड As_2O_3 बनता है तथा इसका कार्बन के साथ स्वतंत्र आर्सेनिक में अपचयन किया जाता है।

फास्फोरस की भाँति आर्सेनिक के अनेक अपररूप होते हैं। सामान्य अवस्थाओं तथा गर्म किये जाने पर इनमें से सबसे स्थायी धात्विक या ग्रे आर्सेनिक होता है। यह स्टील-ग्रे भंगुर क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ होता है जिसके नए विभंग पर धात्विक द्युति होती है। ग्रे आर्सेनिक का घनत्व 5.72 ग्रा०/से० मी^{3}० है। वायुमंडलीय दाब पर गर्म करने इसका उर्ध्वपातन हो जाता है। अन्य अपर रूपों के विपरीत ग्रे आर्सेनिक में धात्विक चालकता होती है।

आर्सेनिक जल में अविलेय होता है। सामान्य ताप पर यह वायु में धीरे-धीरे उपचयित हो जाता है, लेकिन तीव्रता से गर्म किये जाने पर यह ज्वलित हो जाता है तथा श्वेत आॅक्साइड As_2O_3 बनाता है जो लाक्षणिक लहसुन जैसी गंध छोड़ती है। उच्च ताप पर आर्सेनिक अनेक तत्त्वों के साथ प्रत्यक्ष अभिक्रिया करता है। प्रबल उपचायक इसे आर्सेनिक अम्ल में रूपांतरित कर देते हैं, जैसे :

$$2As + 5Cl_2 + 8H_2O = 2H_3AsO_4 + 10HCl$$

स्वतंत्र आर्सेनिक तथा इसके सभी यौगिक तीव्र विष हैं।

यौगिकों में आर्सेनिक की उपचयन अवस्थाएँ $+5$, $+3$ तथा -3 हैं।

आर्सेनिक ट्राइहाइड्राइड या आर्साइन AsH_3 एक रंगहीन अत्यधिक विषैली गैस है जो जल में केवल थोड़ी-सी विलीन होती है। सभी आर्सेनिक यौगिकों का नवजात हाइड्रोजन द्वारा अपचयन करने पर आर्साइन प्राप्त होती है। जैसे :

$$As_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 = 2AsH_3 \uparrow + 6ZnSO_4 + 3H_2O$$

आर्साइन अपेक्षाकृत अस्थायी है तथा गर्म किये जाने पर शीघ्रता से हाइड्रोजन एवं स्वतंत्र आर्सेनिक में वियोजित हो जाती है। आर्साइन के इस गुण को विभिन्न पदार्थों में आर्सेनिक की मात्रा ज्ञात करने के लिये प्रयुक्त किया जाता है। विश्लेषित किये जाने वाले पदार्थ की प्रक्रिया अपचायक के साथ कराने कर यदि AsH_3 होती है तो यह अर्थ हुआ कि इसमें आर्सेनिक का यौगिक था अथवा स्वतंत्र अवस्था में आर्सेनिक थी। बाद में अपचयन के उत्पाद गर्म किये जाने पर आर्साइन का वियोजन हो जाता है तथा उत्सर्जित आर्सेनिक उपकरण के ठंडे भाग पर एक विशिष्ट श्याम चमकीला निक्षेप बनाती है जिसे आर्सेनिक दर्पण कहते हैं।

कुछ धातुओं के साथ आर्सेनिक यौगिक बनाती हैं जिन्हें आर्सेनाइड कहते हैं। अनेक आर्सेनाइडों को आर्साइन में धातु परमाणुओं द्वारा हाइड्रोजन के विस्थापन के उत्पाद कहा जा सकता है, जैसे, Cu_3As तथा Ca_3As_2।

ऑक्सीजन के साथ आर्सेनिक दो ऑक्साइड बनाता है: As_2O_3 तथा As_2O_5। वायु में आर्सेनिक को गर्म करने पर या आर्सेनिक अयस्क का निस्तापन करने पर डाइआर्सेनिक ट्राइऑक्साइड या आर्सेनस ऐनहाइड्राइड प्राप्त होता है। यह श्वेत पदार्थ है जिसे श्वेत आर्सेनिक कहते हैं। डाइआर्सेनिक ट्राइऑक्साइड जल में कम विलेय है: 15° सें० पर संतृप्त विलयन में केवल 1.5% As_2O_3 होता है। जब डाइआर्सेनिक ट्राइऑक्साइड जल में विलीन होता है तो यह इसके साथ अभिक्रिया करके आर्सेनिक (III) हाइड्रोक्साइड या आर्सेनस अम्ल बनाता है :

$$As_2O_3 + 3H_2O = 2As\,(OH)_3$$

आर्सेनिक (III) हाइड्रोक्साइड उभयधर्मी है, लेकिन इसके अम्लीय गुण अधिक प्रबल हैं।

आर्सेनस अम्ल H_3AsO_3 स्वतंत्र अवस्था में प्राप्त नहीं किया जा सका है तथा केवल जलीय विलयन में ही पाया गया है जिसमें निम्नलिखित संतुलन होता है :

$$H_3AsO_3 \rightleftarrows H_2O + HAsO_2$$

यह संतुलन दक्षिण की ओर अत्यधिक विस्थापित होता है, यानी प्रधान रूप मेटाआर्सेनस अम्ल $HAsO_2$ होता है। इस अम्ल का वियोजन स्थिरांक $K = 6 \times 10^{-10}$ है।

जब क्षारक As_2O_3 के साथ प्रक्रिया करते हैं, तो आर्सेनस अम्ल के लवण आर्सेनाइट प्राप्त होते हैं, जैसे,

$$As_2O_3 + 6KOH = 2K_3AsO_3 + 3H_2O$$

आर्सेनिक (III) के यौगिक अपघटन गुण प्रदर्शित करते हैं; जब इनका अपचयन होता है तो आर्सेनिक (V) के यौगिक बनते हैं।

सामान्य स्थितियों में आर्सेनिक अम्ल H_3AsO_4 ठोस अवस्था में होता है, यह जल में भली प्रकार विलेय है। इसकी प्रबलता लगभग फास्फोरिक अम्ल के समान ही होती है। इसके लवण-आर्सेनेट इसके सदृश फास्फेट के समान ही होते हैं। मेटा तथा डाईआर्सेनिक अम्ल भी होती हैं। आर्सेनिक अम्ल के निस्तापन से डाइआर्सेनिक पेन्टाआक्साइड या आर्सेनिक ऐनहाइड्राइड As_2O_5 श्वेत काचाभ पदार्थ के रूप में प्राप्त होता है।

आर्सेनस अम्ल की अपेक्षा आर्सेनिक अम्ल के अम्लीय गुण अधिक प्रत्यक्ष होते हैं। यह एक सामान्य नियम की विशेष स्थिति है जिसके अनुसार किसी तत्त्व की उपचयन संख्या में वृद्धि होने से इसके हाइड्रोक्साइडों के अम्लीय गुणों में वृद्धि तथा क्षारकीय गुणों में क्षीणता हो जाती है (दे० पृ० 45)।

त्रि-क्षारकीय होने के नाते आर्सेनिक अम्ल सामान्य (आर्सेनेट) और अम्लीय (हाइड्रोजन और डाइहाइड्रोजन आर्सेनेट) लवण बनाता है, जैसे Na_3AsO_4, Na_2AsHO_4, तथा NaH_2AsO_4।

अम्लीय माध्यम में आर्सेनिक अम्ल तथा आर्सेनेट उपचयन गुण प्रदर्शित करते हैं।

भाग 1, विभाग 99 में यह स्पष्ट किया गया था कि विलयन की अम्लीयता उच्च होने पर जल, हाइड्रोजन आयन या हाइड्रोआक्साइड आयनों के भाग लेने से होने वाली प्रक्रियाओं के इलेक्ट्रोनी विभवों का मान उच्च होता है। अन्य शब्दों में, यदि वैद्युत्-रासायनिक प्रक्रिया में जल और इसके वियोजन उत्पाद भाग लेते हैं, तो अम्लीय माध्यम में उपचायक उपचयन गुण अधिक प्रबलता से प्रदर्शित करता है, तथा क्षारकीय माध्यम में अपचायक अपचयन गुण अधिक प्रबलता से प्रदर्शित करता है। आर्सेनिक यौगिकों के उदाहरण द्वारा इस सामान्य नियम को आसानी से सिद्ध किया जा सकता है। अम्लीय माध्यम में आर्सेनिक अम्ल तथा इसके लवण अपचायकों के साथ प्रतिक्रिया करते हैं और आर्सेनस अम्ल या आर्सेनाइटों में रूपांतरित हो जाते हैं। उदाहरणतया,

$$K_3AsO_4 + 2KI + H_2SO_4 = K_3AsO_3 + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

यहाँ, अपचयन प्रक्रिया निम्म समीकरण द्वारा व्यक्त की गई है:

$$AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2e^- = AsO_3^{3-} + H_2O$$

तथा उपचयन प्रक्रिया निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त होती है:

$$2I^- = I_2 + 2e^-$$

अपचयन जल और H^+ आयनों के भाग लेने से हो सकता है, तथा उपचयन इसके भाग न लेने पर भी घट सकता है। अतः, माध्यम की pH केवल अपचयन प्रक्रिया के विभव पर प्रभाव डालती है: pH जितनी निम्न होगी, उतना ही उच्च यह विभव होगा तथा उतना ही प्रबल उपचायक होगा AsO_4^{3-} आयन।

इसी समय क्षारीय माध्यम में आर्सेनस अम्ल और इसके लवण सरलता से उपचयित हो जाते हैं और आर्सेनेटों में रूपांतरित हो जाते हैं, जैसे,

$$K_3AsO_3 + I_2 + 2KOH = K_3AsO_4 + 2KI + H_2O$$

यहाँ, अपचयन निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया गया है:

$$I_2 + 2e^- = 2I^-$$

तथा उपचयन निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया गया है:

$$AsO_3^{3-} + 2OH^- = AsO_4^{3-} + H_2O + 2e^-$$

इस स्थिति में, जल व OH^- आयन केवल उपचयन में भाग लेते हैं। अतएव, यहाँ माध्यम की pH केवल उपचयन प्रक्रिया के विभव को प्रभावित करती है, pH जितनी उच्च होगी, यह विभव उतना ही निम्न होगा और उतना ही अधिक प्रबल अपचायक AsO_3^{3-} आयन होगा।

इस प्रकार हम यहाँ देखते हैं कि उपचयन-अपचयन अभिक्रियाओं की दिशा, जिनमें जल तथा इसके वियोजन उत्पाद भाग लेते हैं, अम्लीय माध्यम से क्षारकीय माध्यम में आने पर परिवर्तित हो सकती है।

आर्सेनिक के सल्फाइड. यदि हाइड्रोजन क्लोराइड द्वारा अम्लीय आर्सेनस अम्ल के विलयन में से हाइड्रोजन सल्फाइड गुज़ारी जाये तो डाइआर्सेनिक ट्राइसल्फाइड As_2S_3 का पीत अवक्षेप प्राप्त होगा, जो हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में अविलेय होता है। ये अभिक्रियाएँ निम्न समीकरणों द्वारा व्यक्त हो सकती हैं:

$$H_3AsO_3 + 3HCl \rightleftarrows AsCl_3 + 3H_2O$$
$$2AsCl_3 + 3H_2S = As_2S_3 \downarrow + 6HCl$$

समान विधि द्वारा हाइड्रोजन क्लोराइड की विद्यमानता में आर्सेनिक अम्ल के विलयन पर हाइड्रोजन सल्फाइड की अभिक्रिया करके डाइआर्सेनिक पेन्टासल्फाइड As_2S_5 का पीत अवक्षेप प्राप्त किया जा सकता है:

$$H_3AsO_4 + 5HCl \rightleftarrows AsCl_5 + 4H_2O$$
$$2AsCl_5 + 5H_2S = As_2S_5 \downarrow + 10HCl$$

जब आर्सेनिक सल्फाइड क्षारकीय धातुओं के सल्फाइडों Na_2S, K_2S या अमोनियम सल्फाइड $(NH_4)_2S$ के साथ अभिक्रिया करता है, तो थायोआर्सेनस (H_3AsS_3) तथा थायोआसनिक (H_3AsS_4) अम्लों के लवण प्राप्त होते हैं जो जल में विलेय होते हैं। H_3AsS_3 तथा H_3AsS_4 अम्लों को आर्सेनिक के क्रमशः आक्सीजन-युक्त अम्ल कहा जा सकता है जिनमें सम्पूर्ण ऑक्सीजन का स्थान सल्फर ने ले लिया हो:

$$As_2S_3 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_3$$
सोडियम थायोआर्सिनाइट

$$As_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_4$$
सोडियम थायोआर्सेनेट

स्वतंत्र आर्सेनिक का प्रयोग काफ़ी सीमित है। लेकिन आर्सेनिक यौगिकों का प्रयोग औषधियों तथा कृषि में कीटनाशकों, अर्थात् हानिकारक कीटों को नष्ट करके के माध्यम, के रूप में किया जाता है।

हाइआर्सेनिक ट्राइआक्साइड कुन्तकों के लिये विष के रूप में प्रयुक्त किया जाता है।

36. ऐन्टिमनी (Stibium). प्रकृति में ऐन्टिमनी प्रायः स्टिब्नाइट या ऐन्टिमोनाइट Sb_2S_3 के रूप में सल्फर के यौगिकों में मिलता है। हालाँकि भू-पर्पटी में ऐन्टिमनी की मात्रा बहुत कम है [(0.00005%) द्र०], फिर भी ऐन्टिमनी काफ़ी प्राचीन समय से ज्ञात है। इसका कारण है प्रकृति में स्टिब्नाइट का काफ़ी व्यापक रूप में पाया जाना तथा इससे ऐन्टिमनी को निकालने में आसानी। वायु में ज्वलित होकर स्टिब्नाइट डाइस्टिब्निम Sb_2O_3 में रूपांतरित हो जाता है जिसका कार्बन (कोयला) के साथ अपघटन करके ऐन्टिमनी प्राप्त कर लिया जाता है।

स्वतंत्र ऐन्टिमनी धात्विक द्युति वाले रजत जैसे क्रिस्टल बनाता है जिसका घनत्व 6.68 ग्रा०/से० मी^{3}० होता है। यद्यपि इसका स्वरूप धातु जैसा होता है, तथापि क्रिस्टलीय ऐन्टिमनी के लाक्षणिक गुण है इसकी भंगुरता और यह सामान्य धातुओं की अपेक्षा ऊष्मा व विद्युत् का बहुत ही क्षीण सुचालक है। क्रिस्टलीय स्वरूप के अतिरिक्त ऐन्टिमनी के अन्य अपररूप भी होते हैं। कुछ ऐलॉयों को अधिक कठोर वनाने के लिये ऐन्टिमनी डाली जाती है। ऐन्टिमनी, लेड तथा टिन की थोड़ी-सी मात्रा से बना हुआ ऐलॉय मुद्रण धातु कहलाता है और इसे मुद्रण में अक्षर बनाने में प्रयुक्त किया जाता है। लेड के ऐन्टिमनी का ऐलॉय (Sb की मात्रा 5 से 15% तक) लेड संचायक सेल की प्लेटों तथा रासायनिक उद्योग के लिये प्लेटों एवं पाइपों को बनाने में प्रयुक्त होता है। जर्मेनियम को नियत अर्ध-चालक गुण देने के लिये भी ऐन्टिमनी प्रयुक्त किया जाता है।

जार के समय के रूस में हालाँकि कच्चे माल का आधार उपलब्ध था, फिर भी ऐन्टिमनी का उत्पादन नहीं होता था। स्थानिक अयस्कों से ऐन्टिमनी का उत्पादन केवल अक्तूबर क्रान्ति के बाद आरम्भ हुआ।

यौगिकों में ऐन्टिमनी आर्सेनिक से मिलता है, परन्तु अपने अधिक प्रत्यक्ष धात्विक गुणों के आधार पर उससे भिन्नता रखता है।

स्टिबाईन या ऐन्टिमनी हाइड्राइड SbH_3 एक विषैली गैस है जो आर्साईन की भाँति ही बनती है। गर्म किये जाने पर यह आर्साईन की तुलना में अधिक तेज़ी से ऐन्टिमनी और हाइड्रोजन में वियोजित हो जाती है।

धातुओं के साथ ऐन्टिमनी यौगिक – ऐन्टिमोनाइड – बनाता है जो स्टिबाईन में धातु परमाणुओं द्वारा हाइड्रोजन के विस्थापन के उत्पाद माने जा सकते हैं। इन यौगिकों में, SbH_3 की भाँति, ऐन्टिमनी की उपचयन सँख्या -3 होती है। कुछ ऐन्टिमोनाइडों जैसे AlSb, GaSb तथा InSb में अर्ध-चालक गुण विद्यमान होते हैं और इन्हें इलेक्ट्रानी उद्योग में प्रयुक्त किया जाता है।

डाइऐन्टिमनी ट्राइऑक्साइड या ऐन्टिमोनस ऐनहाइड्राइड Sb_2O_3 एक विशिष्ट उभयधर्मी ऑक्साइड है जिसमें क्षारीय गुण कुछ निश्चित सीमा तक हावी होते हैं। प्रबल अम्लों में, जैसे सल्फ्यूरिक अम्ल या हाइड्रोजन क्लोराइड, डाइऐन्टिमनी ट्राइऑक्साइड विलीन हो कर ऐन्टिमनी (III) के लवण बनाता है:

$$Sb_2O_3 + 3H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

डाइऐन्टिमनी ट्राइऑक्साइड क्षारकों में भी विलीन हो जाता है तथा ऐन्टिमोनस H_3SbO_3 या मेटाऐन्टिमोनस $HSbO_2$ अम्ल के लवण बनाता है। उदाहरणतया,

$$Sb_2O_3 + 2NaOH = 2NaSbO_2 + H_2O$$

क्षारकों के साथ ऐन्टिमनी (III) के लवणों की अभिक्रिया के परिणामस्वरूप ऐन्टिमोनस अम्ल, या ऐन्टिमनी (III) हाइड्रोऑक्साइड $Sb(OH)_3$ श्वेत अवक्षेप के रूप में प्राप्त होता है:

$$SbCl_3 + 3NaOH = Sb(OH)_3 \downarrow + 3NaCl$$

यह अवक्षेप दोनों ही अम्ल तथा क्षारकों की अधिक मात्रा में विलेय हैं। क्षीण क्षार के लवणों की भाँति, ऐन्टिमनी (III) के लवण जलीय विलयन में जलापघटन करके क्षारीय लवण बनाते हैं:

$$SbCl_3 + 2H_2O \rightleftarrows Sb(OH)_2Cl + 2HCl$$

परिणामी क्षारीय लवण $Sb(OH)_2Cl$ अस्थायी होता है तथा जलीय अणु के विस्थापन के साथ वियोजित हो जाता है:

$$Sb(OH)_2Cl = SbOCl \downarrow + H_2O$$

SbOCl लवण में SbO ग्रुप एकलसंयोजी धातु की भूमिका निभाता है तथा ऐन्टिमोनिल कहलाता है। स्वयं क्षारीय लवण ऐन्टिमोनिल क्लोराइड या ऐन्टिमनी (III) ऑक्सीक्लोराइड कहलाता है।

डाइऐन्टिमनी पेन्टाऑक्साइड या ऐन्टिमोनिक ऐनहाइड्राइड Sb_2O_5 में मुख्यत: अम्लीय गुण होते हैं। ऐन्टिमोनिक अम्ल, जो जलीय विलयनों में अनेक स्वरूपों में पाया जाता है, इसके सदृश होता है। ऐन्टिमोनिक अम्ल के लवण ऐन्टिमोनेट कहलाते हैं।

ऐन्टिमनी सल्फाइड Sb_2S_3 तथा Sb_2S_5 अपने गुणों के आधार पर क्रमश: आर्सेनिक सल्फाइडों से मिलते हैं। ये संतरी-लाल रंग के द्रव्य हैं जो क्षारकीय धातुओं तथा अमोनियम सल्फाइड में विलीन हो कर थायोलवण बनाते हैं। ऐन्टिमनी का उपयोग माचिस उद्योग एवं रबड़ उद्योग में किया जाता है।

37. बिस्मथ (Bismuthum). इस उपग्रुप का अन्तिम सदस्य, बिस्मथ, अधातु गुणों की अपेक्षा धातु गुण अधिक प्रदर्शित करता है और इसे धातु माना जा सकता है।

बिस्मथ प्रकृति में काफ़ी कम मिलता है। भू-पर्पटी में इसकी मात्रा 0.00002% (द्रव्यमान) है। यह स्वतंत्र अवस्था एवं यौगिक – दोनों ही रूपों में पाया जाता है – बिस्मथ गैरिक या बिस्माइट Bi_2O_3 और बिस्मथ ग्लान्स या बिस्मथीनाइड Bi_2S_3। स्वतंत्र अवस्था में बिस्मथ एक चमकीला गुलाबी-श्वेत भंगुर धातु है जिसका घनत्व 9.8 ग्रा०/से० मी³० होता है। यह दोनों ही अवस्थाओं – शुद्ध तथा ऐलॉय – में प्रयुक्त किया जाता है। शुद्ध बिस्मथ का मुख्य उपयोग ऊष्मा-वाहक के रूप में ऊर्जा उत्पादन नाभिकीय रिऐक्टर में होता है। यह कुछ धातुओं के साथ संगलनीय ऐलॉय बनाता है। उदाहरणतया, लेड, टिन और कैडमियम के साथ बिस्मथ के ऐलॉयों का 70° सें० पर गलन हो जाता है। ऐसे ऐलॉय, विशेषत:, स्वचलित अग्निशामकों में प्रयुक्त किये जाते हैं, जिनका कार्य ऐसे ऐलॉय से बने प्लग के गलन पर आधारित होता है। ये सोल्डर के रूप में प्रयुक्त होते हैं।

बिस्मथ सामान्य ताप पर वायु में उपचयित नहीं होता है, परन्तु गर्म किये जाने पर ज्वलित हो जाता है और बिस्मथ (III) ऑक्साइड Bi_2O_3 बनाता है। हाइड्रोजन क्लोराइड तथा तनु सल्फ्यूरिक अम्ल बिस्मथ के साथ अभिक्रिया नहीं करते हैं। यह कम सान्द्रता वाले नाइट्रिक अम्ल तथा गर्म सान्द्रित सल्फ्यूरिक अम्ल में विलीन हो जाता है:

$$Bi + 4HNO_3 = Bi\,(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

$$2Bi + 6H_2SO_4 = Bi_2\,(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$

बिस्मथाइन या बिस्मथ हाइड्राइड BiH_3 बहुत ही अस्थायी होता है तथा सामान्य ताप पर भी वियोजित हो जाता है।

बिस्मथ (III) ऑक्साइड Bi_2O_3 वायु में बिस्मथ के निस्तापन तथा बिस्मथ नाइट्रेट के वियोजन के फलस्वरूप बनता है। यह प्रकृति से क्षारीय है तथा अम्लों में विलीन हो कर बिस्मथ (III) के लवण बनाता है।

जब विलीन बिस्मथ लवणों के साथ क्षारक अभिक्रिया करते हैं तो श्वेत अवक्षेप के रूप में बिस्मथ (III) हाइड्रोक्साइड $Bi(OH)_3$ प्राप्त होता है:

$$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH = Bi(OH)_3 \downarrow + 3NaNO_3$$

बिस्मथ (III) हाइड्रोक्साइड बहुत ही क्षीण क्षार है। यही कारण है कि बिस्मथ (III) के लवणों का जलापघटन शीघ्रता से हो जाता है और ये क्षारीय लवणों में रूपांतरित हो जाते हैं जो जल में कठिनता से विलीन होते हैं।

बिस्मथ (III) नाइट्रेट $Bi(NO_3)_3 \cdot 5HO_2$ नाइट्रिक अम्ल तथा बिस्मथ की अभिक्रिया में प्राप्त होने वाले विलयन से क्रिस्टलित होता है। यह नाइट्रिक अम्ल द्वारा अम्लित जल की थोड़ी-सी मात्रा में विलीन हो जाता है। विलयन का जल द्वारा अधिक तनु हो जाने से क्षारीय लवणों का जलापघटन और अवक्षेपण हो जाता है जिसकी संरचना स्थितियों पर निर्भर करती है। प्रायः $BiONO_3$ संरचना वाला लवण प्राप्त होता है।

बिस्मथिल–मूलक BiO एक मोनोसंयोजी धातु की भूमिका निभाता है:

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O \rightleftarrows BiONO_3 + 2HNO_3$$

बिस्मथ (III) क्लोराइड $BiCl_3$ आर्द्रताग्राही क्रिस्टल बनाता है जो जल द्वारा बिस्मथिल क्लोराइड BiOCl में जलापघटित हो जाता है।

जब बिस्मथ लवणों के विलयनों के साथ हाइड्रोजन सल्फाइड अभिक्रिया करती है तो श्याम-लाल भूरे रंग के अवक्षेप के रूप में बिस्मथ (III) साल्फाइड Bi_2S_3 बनता है। यह अवक्षेप क्षारीय धातुओं एवं अमोनियम के सल्फाइडों में विलीन नहीं होता है; आर्सेनिक तथा ऐन्टिमनी के विपरीत बिस्मथ कोई थायोलवण नहीं बनाता।

बिस्मथ के यौगिक औषधि एवं पशुचिकित्सा विज्ञान में प्रयुक्त किये जाते हैं।

बिस्मथ (III) के यौगिकों पर बहुत प्रबल उपचायकों द्वारा अभिक्रिया करके बिस्मथ (V) के यौगिक प्राप्त किये जा सकते हैं। इनमें सबसे महत्वपूर्ण हैं: बिस्मथेट–बिस्मथ अम्ल के लवण, जो स्वतंत्र अवस्था में प्राप्त नहीं किये गये हैं, उदाहरणतया, पोटैशियम बिस्मथेट $KBiO_3$। ये यौगिक अत्याधिक प्रबल उपचायक हैं।

अध्याय V

चौथे ग्रुप का मुख्य उपग्रुप

आवर्त सारणी के IV ग्रुप के मुख्य उपग्रुप में पाँच तत्व आते हैं – कार्बन, सिलीकेन, जर्मेनियम, टिन तथा लेड।

कार्बन से लेड की ओर आते हुये परमाणुओं का आकार बढ़ता जाता है। अतः इस बात की आशा रखनी चाहिये कि इलेक्ट्रानों को आकर्षित करने की विशेषता, तथा अतएव, अधातु गुण क्षीण हो जाएँगे, तथा इलेक्ट्रानों को निष्कासित करने की योग्यता बढ़ जाएगी। वस्तुतः जर्मेनियम धातु गुण प्रदर्शित करता है, तथा टिन और लेड में ये गुण अधातु गुणों पर हावी होते हैं। अतः IV ग्रुप के केवल प्रथम दो सदस्य ही अधातु हैं, जर्मेनियम की गिनती धातु तथा अधातु – दोनों में ही की जाती है, और टिन एवं लेड धातु हैं।

+2 तथा +4 उपचयन अवस्थाएँ इस ग्रुप के तत्वों के लिये लाक्षणिक हैं। +2 उपचयन अवस्था वाले कार्बन तथा सिलीकेन के यौगिकों की सँख्या कम है तथा ये अपेक्षाकृत कम स्थायी होते हैं।

IV ग्रुप के मुख्य उपग्रुप के तत्वों तथा इनके द्वारा बनने वाले प्राथमिक पदार्थों के कुछ नियत गुण तालिका 6 में दिये गये हैं।

कार्बन (Carboneum)

38. **विद्यमानता.** प्रकृति में कार्बन स्वतंत्र अवस्था एवं यौगिकों के रूप में मिलता है। स्वतंत्र कार्बन हीरक तथा ग्रैफाइट दोनों ही रूपों में पाया जाता है। हीरक पृथक क्रिस्टल या छोटे आकार वाली आन्तवृद्धियाँ बनाते हैं जिनका द्रव्यमान प्रायः एक ग्राम के दसवें से हज़ारवें अंश तक होता है। अभी तक प्राप्त हीरकों में सर्वाधिक बड़े आकार वाले हीरक का भार 621.2 ग्रा० है। कभी-कभी विशुद्धियों की विद्यमानता क्रिस्टल को वर्ण दे देती है। हीरक के सबसे बड़े निक्षेप अफ्रीका (ज़ाइर, दक्षिण अफ्रिका संघ), ब्राज़ील, और भारत में हैं।

तालिका 6

कार्बन तथा इसके अनुरूपों के कुछ नियत गुण.

	कार्बन*	सिलीकेन	जर्मेनियम	टिन	लेड
परमाणु के संयोजकता इलेक्ट्रानी स्तर की आकृति	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
परमाणु की आयनन ऊर्जा $E \longrightarrow E^+$, eV	11.26	8.15	7.90	7.34	7.42
आपेक्षिक वैद्युत ऋणात्मकता	2.5	1.8	1.8	1.8	1.9
परमाण्वीय अर्धव्यास, ना० मी०	0.077	0.134	0.139	0.158	0.175
25° सें० पर कणीकरण की मानक ऐन्थैल्पी, की० जू० प्रति परमाणु मोल	715.0	451.9	379.1	302.1	195.0
गलनांक, °सें०	3750**	1420***	936	231.9	327.4
क्वथनांक, °सें०	...	3300	2850	2620	1745
घनत्व, ग्रा०/से० मी०^3	हीरक 3.52 ग्रेफाइट 2.26	2.33***	5.32	श्वेत 7.29 ग्रे 5.85	11.34

* मानक अवस्था में, कार्बन ग्रेफाइट के रूप में होता है।

** 12 MPa दाब पर।

*** क्रिस्टलीय सिलीकेन।

कोयले पर उच्च ताप व दाब के प्रभाव के फलस्वरूप ग्रैफाइट के विशाल निक्षेप बने। सोवियत संघ के अनेक क्षेत्रों में ग्रैफाइट के निक्षेप मिलते हैं।

काठकोयला, जिसमें भी कार्बन होता है, कृत्रिम रूप से बनाया जाता है। हालाँकि, प्रकृति में ऐसे पदार्थ पाये जाते हैं जो संरचना के आधार पर काठकोयले से मिलते हैं। ये हैं खनिज कोयले के विभिन्न स्वरूप जो पृथ्वी के अनेक भागों में मोटे निक्षेप बनाते हैं। कुछ कोयलों में कार्बन की मात्रा 99% तक होती है।

कार्बन यौगिक बहुत अधिक विस्तृत हैं। खनिज कोयले के अतिरिक्त, पृथ्वी में पेट्रोलियम के विशाल भँडार स्थित हैं। पेट्रोलियम अनेक कार्बन युक्त यौगिकों मुख्यत: हाइड्रोकार्बनों, का सम्मिश्रण है। भू-पर्पटी में कार्बोनिक अम्ल के लवण, विशेषत:

कैल्सियम कार्बोनेट, विशाल मात्रा में विद्यमान हैं। वायु में कार्बन डाइग्रॉक्साइड सदैव विद्यमान होती है। ग्रंत में, वनस्पति एवं प्राणिजीव ऐसे पदार्थों से बने होते हैं जिनकी संरचना में कार्बन का मुख्य महत्व है। ग्रतः, यह तत्व पृथ्वी में सर्वाधिक विस्तृत तत्त्वों में से एक है, हालाँकि भू-पर्पटी में इसकी कुल मात्रा लगभग केवल 0.1% (द्रव्यमान) है।

यौगिकों की सँख्या एवं विभिन्नता के ग्राधार पर तत्त्वों में कार्बन का एकदम विशिष्ट स्थान है। वर्तमान समय तक ग्रध्ययन किये जा चुके कार्बन के यौगिकों की सँख्या लगभग बीस लाख मानी जाती है, जबकि ग्रन्य सभी तत्त्वों के यौगिकों की कुल संख्या केवल हज़ारों में ही है।

कार्बन के यौगिकों की विभिन्नता का कारण इसके परमाणुग्रों का एक दूसरे के साथ जुड़कर दीर्घ शृँखला या छल्ले बनाने की विशेषता है (दे० विभाग 48)।

39. कार्बन की ग्रपररूपता स्वतंत्र ग्रवस्था में कार्बन हीरक तथा ग्रैफाइट के स्वरूप में पाया जाता है। हीरक के स्वरूप में यह घनीय समुदाय में क्रिस्टलित होता है, ग्रौर ग्रैफाइट के स्वरूप में यह षट्कोणीय समुदाय में क्रिस्टलित होता है। काठकोयला, कोक तथा कार्बन कज्जल जैसे इसके स्वरूपों की संरचना ग्रक्रमित होती है। कार्बन के दो ग्रन्य रूपांतर – कार्बाइन ग्रौर पॉलीक्यूमूलीन – कृत्रिम रूप से तैयार किये जा चुके हैं। ये निम्न प्रकार की रैखिल पॉलीमर शृँखलाग्रों से बने हैं: $\ldots-C\equiv C-C\equiv C-\ldots$ या या $\ldots=C=C=C=\ldots$। कार्बाइन में ग्रर्धचालक गुण विद्यमान हैं। वायु की ग्रनुपस्थिति में तीव्र गर्म किये जाने पर ये ग्रैफाइट में रूपांतरित हो जाते हैं।

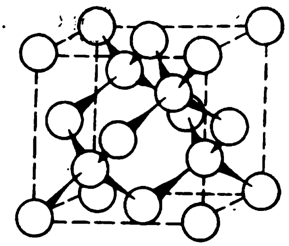
हीरक वर्णहीन पारदर्शी पदार्थ है जो प्रकाश किरणों का ग्रत्यधिक तीव्रता से ग्रपवर्तन करता है। यह घनीय ग्रानन-केन्द्रित जालिका में क्रिस्टलित हो जाता है। परमाणुग्रों की ग्रर्ध सँख्या एक घन के कोणों तथा ग्राननों के केन्द्रों पर स्थित होती है, ग्रौर ग्रन्य ग्रर्ध – दूसरे घन के कोणों तथा ग्राननों के केन्द्रों पर। दूसरा घन पहले घन की ग्रपेक्षा ग्रपने ग्राकाशीय विकर्ण की दिशा में विस्थापित होता है। हीरक में कार्बन परमाणु sp^3-संकरण ग्रवस्था में स्थित होते हैं तथा त्रिविम चतुष्फलकीय जालिका बनाते हैं, जिसमें ये सहसंयोजी ग्राबन्धों द्वारा* परस्पर ग्राबन्धित होते हैं। चतुष्फलक में परमाणुग्रों के बीच की दूरी 0.154 ना० मी० होती है। चित्र 13 में हीरक की संरचना दिखाई गई है।

सभी प्राथमिक पदार्थों में ग्रायतन की प्रतिइकाई परमाणुग्रों की सबसे ग्रधिक सँख्या हीरक में होती है – हीरक में कार्बन के परमाणु बहुत ही दृढ़ता से बँधे

---

*समान चतुष्फलकीय ग्राबन्धन संतृप्त हाइड्रोकार्बन तथा उनके ग्रवकलजों के लिये विशिष्ट है (पृ० 144)।

हुये होते हैं। यह तथ्य तथा कार्बन चतुष्फलक में उच्च ग्राबन्धी बल इस बात को सिद्ध करते हैं कि हीरक सभी ज्ञात पदार्थों में सर्वाधिक कठोर है। इसीलिये उद्योग में इसका उपयोग विस्तृत है, सभी निष्कर्षित हीरकों का 80% भाग तकनीकी कार्यों में प्रयुक्त किया जाता है। शैल वेधन के लिये ग्रनेक कठोर पदार्थों पर कार्य करने में हीरक प्रयुक्त होता है। यद्यपि हीरक बहुत कठोर होता है, तथापि यह भंगुर है। हीरक के ग्रवचूर्णन से प्राप्त पाउडर बहुमूल्य रत्नों एवं स्वयं हीरकों पर पॉलिश करने में प्रयुक्त किया जाता है। भली प्रकार काटे गये ग्रौर पॉलिश किये गये पारदर्शी हीरकों को गहनों में प्रयोग किया जाता है।



चित्र 13. हीरक की संरचना। चतुष्फलक में परमाणुग्रों के बीच ग्राबन्ध तीर द्वारा दिखाये गये हैं।

हीरकों का मूल्य उच्च होने के कारण इन्हें ग्रैफाइट से कृत्रिम रूप से बनाने के ग्रनेक प्रयत्न किये गये। ये प्रयत्न बहुत समय तक ग्रसफल रहे। केवल सन् 1955 में बहुत ग्रधिक दाब (10^{10} पा० तक) ग्रौर लगभग 3000° सें० ताप पर दीर्घ समय तक गर्म करके एक ही समय ग्रमरीकी तथा स्वीडीश वैज्ञानिक संश्लिष्ट हीरक बनाने में सफल हुये। सोवियत संघ में भी संश्लिष्ट हीरक बनाने की विधि का विकास हुग्रा ग्रौर इनका व्यावसायिक उत्पादन 1961 में ग्रारम्भ हुग्रा। इसके ग्रतिरिक्त, 1969 में सोवियत संघ में सामान्य दाब पर तंतुमय हीरक क्रिस्टलों का संश्लेषण किया गया। तंतुमय क्रिस्टलों या "श्मश्रु" की वस्तुतः त्रुटिरहित संरचना होती है तथा उच्च बल इनकी विशेषता है।

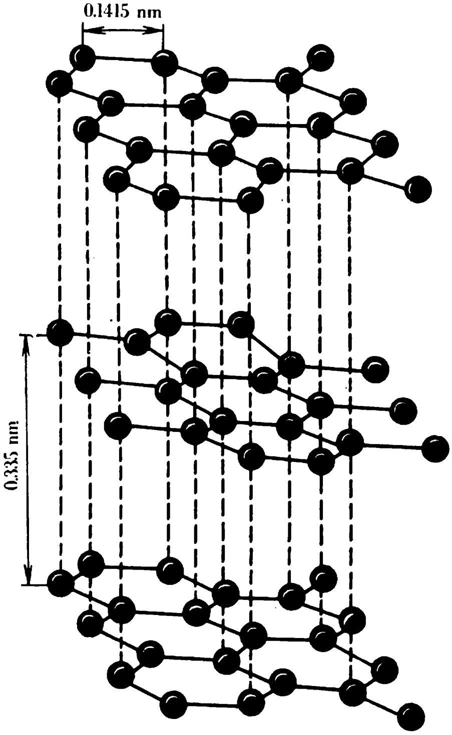
ग्रॉक्सीजन में निस्तापित किये जाने पर हीरक ज्वलित होकर कार्बन डाइग्रॉक्साइड बनाता है। यदि वायु की ग्रनुपस्थिति में हीरक को तीव्रता से गर्म किया जाये तो यह ग्रैफाइट में रूपांतरित हो जाता है।

ग्रैफाइट मामूली-सी धात्विक द्युति वाले गहरे-ग्रे वर्ण के क्रिस्टलों से बना होता है। इसमें स्तरित जालक होता है। इसमें सभी कार्बन परमाणु sp^2-संकरण ग्रवस्था में होते हैं। इनमें से प्रत्येक ग्रपने पड़ोसी के साथ तीन सहसंयोजी σ-ग्राबन्ध बनता है, एवं ग्राबन्धों की दिशाग्रों के बीच का कोण 120° होता है। इसके परिणामस्वरूप एक समतल जालक बनता है जो नियमित षड्भुजों, जिनमें कार्बन के परमाणुग्रों के नाभिक कोणों पर स्थित होते हैं, से बना होता है। संलग्न नाभिकों के बीच की दूरी 0.1415 ना० मी० होती है।

प्रत्येक कार्बन परमाणु के तीन इलेक्ट्रान σ-ग्राबन्धों को बनाने में भाग लेते हैं। संयोजी स्तर का चौथा इलेक्ट्रान 2p-कक्षक में स्थित होता है जो संकरण में भाग नहीं लेता। कार्बन परमाणु के ऐसे ग्रसंकरण इलेक्ट्रानी ग्रभ्र स्तर के समतल पर

समकोण बनाते हुये अभिविन्यस्त होते हैं, और परस्पर अध्यारोपण करते हुये विस्थानित π-आबंध बनाते हैं।* ग्रैफाइट की संरचना चित्र 14 में दी गई है।

ग्रैफाइट क्रिस्टल में कार्बन परमाणुओं की संलग्न परतें परस्पर काफ़ी दूरी पर स्थित हैं (0.335 ना० मी०)। इससे विभिन्न परतों में कार्बन परमाणुओं के बीच विद्यमान क्षीण बल सिद्ध होता है। मुख्यत: संलग्न परतें परस्पर वान-डेर-वाल बलों द्वारा आबंधिक होती हैं, लेकिन आबन्ध की प्रकृति अंशत: धात्विक होती है, यानी क्रिस्टल के सभी परमाणुओं द्वारा इलेक्ट्रानों के "सामूहिकरण" के कारण होती है।** यही कारण है कि न केवल परतों की दिशा में, अपितु उन पर लम्ब की दिशा में भी ग्रैफाइट की वैद्युत एवं तापीय चालकता अपेक्षाकृत उच्च होती है।



चित्र 14. ग्रेफाइड की संरचना

ऊपर्युक्त वर्णित ग्रैफाइट की संरचना इसके गुणों की उच्च विषमदैशिकता का आधार बनाती है। उदाहरणतया, ग्रैफाइट की तापीय चालकता परत की समतल दिशा में 4.0 जू०/ (सें० मी० · सी० · का०) है, और लम्ब की दिशा में 0.79 जू०/ (सें० मी० · सी० · का०) है। परतों की दिशा की तुलना में परतों पर लम्ब की दिशा में ग्रैफाइट का वैद्युत प्रतिरोध 10^4 गुना अधिक होता है।

ग्रैफाइट क्रिस्टल में परमाणुओं की वे अलग-अलग परतें, जिनके बीच आबन्ध अपेक्षाकृत क्षीण होता है, आसानी से पृथक हो जाती हैं। ग्रैफाइट के निम्न यांत्रिकीय बल का यही कारण है। कागज़ पर ग्रैफाइट के टुकड़े को चलाने से मुर्चे की परत की आकृति वाले ग्रैफाइट के महीन क्रिस्टल कागज़ पर चिपक जाते हैं और उस पर ग्रे रेखा बनाते हैं। इसी कारणवश ग्रफाइट को पेन्सिल बनाने में प्रयुक्त किया जाता है।

---

*बेंज़ीन अणु में σ-तथा π-आबन्ध समान प्रकार बनते हैं। आबन्धों के इस विन्यास का अध्ययन अधिक विवरण में विभाग 45 में किया गया है।

**धात्विक आबन्ध की प्रकृति का अध्ययन विभाग 76 में किया गया है।

अत्यधिक गर्म किये जाने पर भी वायु में ग्रैफाइट ज्वलित नहीं होता, लेकिन शुद्ध ऑक्सीजन में शीघ्रता से ज्वलित होकर कार्बन डाइऑक्साइड में रूपांतरित हो जाता है।

वैद्युत चालकता के कारण ग्रैफाइट को इलैक्ट्रोड बनाने में प्रयुक्त किया जाता है। चिकनी मिट्टी और ग्रैफाइट का मिश्रण उच्चतापसह क्रूसिबल बनाने में प्रयुक्त होता है जिनमें धातुओं का गलन किया जाता है। तैल के साथ ग्रैफाइट का मिश्रण श्रेष्ठतम स्नेहक बनाता है क्योंकि इसकी परतें पदार्थ की अनियमितता की पूर्ति करके एक चिकनी सतह बनाती हैं जिससे सर्पण सरल हो जाता है। ग्रैफाइट नाभिकीय रिऐक्टर में न्यूट्रॉन विमंदक के रूप में भी प्रयोग किया जाता है।

प्राकृतिक ग्रैफाइट के अतिरिक्त उद्योग में कृत्रिम ग्रैफाइट भी प्रयुक्त किया जाता है। यह मुख्यतः कोयले की उच्चतम कोटि से तैयार किया जाता है। इसका रूपांतरण वायु की अनुपस्थिति में वैद्युत भट्टी में लगभग 3000° सें० ताप पर घटता है। प्राकृतिक तथा विशेषतः कृत्रिम ग्रैफाइट से रासायनिक उद्योग के लिये पदार्थ तैयार किये जाते हैं। उच्च रासायनिक स्थयीत्व के कारणवश, इन्हें भट्टी की आन्तरिक परतों, पाइपों आदि में भी प्रयुक्त किया जाता है।

विशेषकर समान्य अवस्थाओं में, ग्रैफाइट ताप व दाब के काफी अधिक विस्तृत क्षेत्र में ऊष्मागतिक रूप से स्थायी है। अतएव, कार्बन की ऊष्मागतिक मात्राएँ परिकलित करने के लिये ग्रैफाइट को इसकी मानक अवस्था माना जाता है। हीरक केवल उच्च दाब (10^9 पा० से अधिक) पर ही ऊष्मागतिक रूप से स्थायी होता है। केवल 1000° सें० से अधिक ताप पर ही ग्रैफाइट में हीरक के रूपांतरण की गति पर्याप्त होती है। 1750° सें० ताप पर हीरक ग्रैफाइट में शीघ्रता से रूपांतरित हो जाता है।

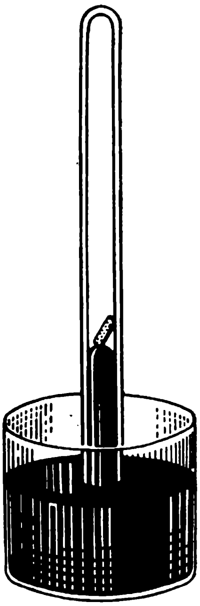
"अक्रिस्टलीय" कार्बन. वायु की अनुपस्थिति में कार्बनयुक्त यौगिकों को गर्म किये जाने पर उनसे एक श्याम पदार्थ प्राप्त होता है जिसे अक्रिस्टलीय कार्बन या केवल कार्बन कहते हैं। यह कार्बन ग्रैफाइट की अव्यवस्थित संरचना वाले अत्यधिक महीन क्रिस्टलों से बना होता है। कार्बन अनेक गलित धातुओं, जैसे लोह, निकैल और प्लैटीनेम, में विलीन हो जाता है। इस कार्बन का घनत्व 1.8 से 2.1 ग्रा/से० $मी^3$ होता है।

आक्रिस्टलीय कार्बन के गुणों में सूस्पष्ट भिन्नता इस बात पर निर्भर करती है कि वह किस पदार्थ से किस विधि द्वारा तैयार किया गया है। इसके अतिरिक्त इनमें सदैव विद्यमान अशुद्धियाँ इनके गुणों पर काफी अधिक प्रभाव डालती है। अक्रिस्टलीय कार्बन की सर्वाधिक महत्वपूर्ण तकनीकी कोटियाँ हैं: कोक, चारकोल, अस्थि कोयला और कार्बन कज्जल।

कोक बिटुमेनी कोयले के शुष्क आसवन द्वारा तैयार किया जाता है। इसका मुख्य उपयोग धात्विकी में अयस्कों से धातुओं के प्रगलन में किया जाता है।

वायु की अनुपस्थिति में लकड़ी को गर्म किये जाने पर चारकोल प्राप्त होता है, इसके अतिरिक्त इस प्रकार शुष्क आसवन के बहुमूल्य उत्पाद जैसे मेथिल ऐल्कोहाल और ऐसीटिक अम्ल भी प्राप्त होते हैं। चारकोल का प्रयोग धात्विकी एवं लोहारी कार्य में किया जाता है।

पोरस संरचना के कारण चारकोल का अधिशोषण उच्च होता है। चारकोल द्वारा गैसों के अधिशोषण का अध्ययन करने हेतु आइये निम्न प्रयोग करें। एक काँच की नली में अमोनिया गैस भर कर इसका खुला सिरा पारे से पूर्ण पात्र में रख दें (चित्र 15)। इसके पश्चात् बर्नर पर चारकोल के टुकड़े को गर्म करके पारे में डुबो दें और इसे अमोनिया से पूर्ण नली के खुले सिरे के नीचे लायें। चारकोल नली में पारे की सतह पर तैरते हुये आ जाएगा और पारा नली में एकदम बढ़ने लगेगा क्योंकि चारकोल द्वारा अमोनिया का अधिशोषण आरम्भ हो जाता है।



चित्र 15. एक उपकरण जिसकी सहायता से चारकोल द्वारा अमोनिया का अधिशोषण दिखाया जाता है।

सक्रियित कार्बन (भाग 1, पृ० 378) विशेषत: भली प्रकार गैसों का अधिशोषण करते हैं। इनका प्रयोग वायु व गैस मिश्रणों से वाष्पशील द्रवों की वाष्प का अधिशोषण करने, गैस मास्क, तथा कुछ रासायनिक उत्पादन प्रक्रियाओं में उत्प्रेरक के रूप में किया जाता है।

अक्रिस्टलीय कार्बन न केवल गैसों को अपितु विलेयों का अधिशोषण भी कर सकता है। इस तथ्य की खोज 18 वीं शताब्दी के अंत में रूसी अकादमीशियन ट० लोवित्स ने की।

अस्थि चारकोल (या अस्थिकज्जल) वसारिक्त अस्थियों को झुलसा कर बनाया जाता है। इसमें 7 से 11% कार्बन, 80% कैल्सियम फास्फेट, तथा अन्य लवण होते हैं। अस्थि चारकोल की विशेषता इसका अत्यधिक उच्च अधिशोषण, विशेषकर कार्बनिक रंजकों के प्रति, है और इसे विलयनों से अनेक वर्णकों का निष्कासन करने के लिये प्रयुक्त किया जाता है।

कार्बन कज्जल सर्वाधिक शुद्ध अक्रिस्टलीय कार्बन है। इसका व्यावसायिक उत्पादन मिथेन के तापीय वियोजन द्वारा, और पिच एवं तारपीन जैसे कार्बन की प्रचुर मात्रा वाले पदार्थों को वायु की अपर्याप्त मात्रा में जलाकर किया जाता है। कार्बन कज्जल का उपयोग श्याम पेंट (हिन्दुस्तानी स्याही, मुद्रक स्याही) में और रबड़ उद्योग में रबड़ के एक महत्वपूर्ण घटक के रूप में किया जाता है।

40. कार्बन के रासायनिक गुण. कार्बाइड. निम्न ताप पर अक्रिस्टलीय कार्बन, ग्रैफाइट तथा विशेषतः हीरक अक्रिय होते हैं। गर्म किये जाने पर इनको क्रिया बढ़ जाती है: अक्रिस्टलीय कार्बन ऑक्सीजन के साथ शीघ्रता से मिल जाता है और एक अच्छा अपचायक बन जाता है। धात्विकी की सर्वाधिक महत्वपूर्ण प्रक्रिया—अयस्कों से धातुओं का गलन—कार्बन (या कार्बन मोनोऑक्साइड) द्वारा धातुओं का अपचयन करके की जाती है।

ऑक्सीजन के साथ कार्बन डाइऑक्साइड CO_2 और कार्बन मोनोऑक्साइड CO बनाता है।

अत्यधिक उच्च ताप पर कार्बन हाइड्रोजन, सल्फर, सिलीकेन, बोरोन तथा कई धातुओं के साथ मिल जाता है। ग्रैफाइट की तुलना में, तथा हीरक की तुलना में और भी अधिक, अक्रिस्टलीय कार्बन अधिक शीघ्रता से अभिक्रिया में भाग लेता है।

कार्बन के प्रति वैद्युत धनात्मक तत्त्वों एवं धातुओं के साथ कार्बन के यौगिक कार्बाइड कहलाते हैं। ये धातुओं या उनके ऑक्साइडों का कार्बन के साथ निस्तापन करके प्राप्त किये जाते हैं।

कार्बाइड क्रिस्टलीय पिंड होते हैं। इनमें रासायनिक आबन्ध की प्रकृति भिन्न हो सकती है। उदाहरणतया, आवर्त-सारणी के I, II, तथा III ग्रुपों के मुख्य उपग्रुपों के धातुओं के अनेक कार्बाइड लवण जैसे यौगिक होते हैं जिनमें आयनी आबन्ध हावी रहता है। ऐलुमिनियम कार्बाइड Al_4C_3 तथा कैल्सियम कार्बाइड CaC_2 की गिनती इनमें होती है। इनमें प्रथम मिथेन CH_4 में धातु द्वारा हाइड्रोजन के प्रतिस्थापन का उत्पाद माना जा सकता है, तथा दूसरे को ऐसीटिलीन C_2H_2 में धातु द्वारा हाइड्रोजन के प्रतिस्थापन का उत्पाद कहा जा सकता है। वस्तुतः, ऐलुमिनियम कार्बाइड जल के साथ अभिक्रिया करके मिथेन बनाता है:

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4 \uparrow$$

और कैल्सियम कार्बाइड जल के साथ अभिक्रिया करके ऐसीटिलीन बनाता है:

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2 \uparrow$$

सिलीकेन कार्बाइड SiC (दे० विभाग 64) तथा टेट्रा बोरोन कार्बाइड B_4C में परमाणुओं के बीच आबन्ध सहसंयोजी है। ये पदार्थ ठोस, उच्चतापसह और रासायनिक रूप से अक्रिय होते हैं।

IV-VIII ग्रुपों के द्वितीय उपग्रुपों के अधिकाँश धातु कार्बाइड बनाते हैं जिनमें आबन्ध धात्विक के समीप होता है (दे० विभाग 76), जिसके कारण कुछ सीमा तक ये कार्बाइड धातुओं के समान होते हैं, जैसे ये विद्युत के सुचालक होते हैं। अधिक उच्च कठोरता एवं अननुतरणता इनकी विशेषता है। इस ग्रुप के कार्बाइड उद्योग की अनेक शाखाओं में प्रयुक्त किये जाते हैं।

लोह तथा इस्पात के अधिकाँश बहुमूल्य गुण इनमें विद्यमान लोह कार्बाइड Fe_3C के कारण होते हैं (दे० विभाग 124)।

41. कार्बन डाइऑक्साइड. कार्बोनिक अम्ल. प्रकृति में कार्बनिक पदार्थों के उपचयन के परिणामस्वरूप कार्बनिक डाइऑक्साइड CO_2 निरन्तर बनती रहती है (वनस्पति एवं प्राणि अवशेषों के क्षय, श्वसन, ईंधन के ज्वलित होने में, आदि)। ज्वालामूखी और खनिज झरनों के जल इसकी बहुत अधिक मात्रा उत्सर्जित करते हैं।

प्रयोगशाला में प्राय: कार्बन डाइऑक्साइड कीप गैस जनित्र में संगमरमर $CaCO_3$ और हाइड्रोजन क्लोराइड की अभिक्रिया करके बनाई जाती है:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

उद्योग में चूने के निस्तापन से कार्बन डाइऑक्साइड की बहुत अधिक मात्रा प्राप्त होती है:

$$CaCo_3 = CaO + CO_2 \uparrow$$

सामान्य अवस्थाओं में कार्बन डाइऑक्साइड रंगहीन गैस है जिसका भार वायु की तुलना में 1.5 गुना अधिक है, और इसी कारणवश् इसे एक पात्र से दूसरे पात्र में जल की भाँति डाला जा सकता है। मानक अवस्थाओं में CO_2 के एक लीटर का द्रव्यमान 1.98 ग्रा० है। जल में कार्बन डाइऑक्साइड अधिक विलेय नहीं है: जल के एक आयतन में 20° सें० पर कार्बन डाइऑक्साइड के 0.88 आयतन, तथा 0° सें० पर – 1.7 आयतन विलीन होते हैं। कार्बन डाइऑक्साइड सोलवे प्रक्रिया के अनुसार सोडा बनाने में (दे० पृ० 129), कार्बोमाइड के संश्लेषण में (दे० पृ० 130), कार्बोनिक अम्ल के लवण बनाने में, तथा मृदु, खनिज तथा अन्य पेयों का वातन करने में प्रयुक्त की जाती है।

लगभग 0.6 मी० पा० दाब व सामान्य ताप पर कार्बन डाइऑक्साइड द्रव में रूपांतरित हो जाती है। द्रवित कार्बन डाइऑक्साइड को इस्पात के सिलिंडरों में रखा जाता है। सिलींडर में से इसे शीघ्रतापूर्वक निकालते समय काफ़ी अधिक ऊष्मा का अवशोषण वाष्पण द्वारा हो जाता है और CO_2 श्वेत हिम जैसे पदार्थ में रूपांतरित हो जाती है, जिसका गलन न होकर — 78.5° सें० पर ऊर्ध्वपातन हो जाता है। ठोस कार्बन डाइऑक्साइड जिसे "शुष्क हिम" कहते हैं, का प्रयोग नाशवान् खाद्य पदार्थों के संरक्षण में, आइस-क्रीम को बनाने व संरक्षण में तथा अनेक अन्य स्थितियों में, जहाँ निम्न ताप की आवश्यकता होती है, किया जाता है।

जल में CO_2 के विलयन का स्वाद मामूली-सा खट्टा, तथा इसकी अभिक्रिया क्षीण अम्लीय होती है, जिसका कारण है विलयन में व्युत्क्रमी अभिक्रिया के फलस्वरूप बनने वाले कार्बोनिक अम्ल H_2CO_3 की मामूली-सी मात्रा की विद्यमानता:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

अतएव, कार्बन डाइऑक्साइड कार्बोनिक अम्ल की ऐनहाइड्राइड है।

ऊपरिलिखित अभिक्रिया का संतुलन वाम पक्ष की ओर काफ़ी अधिक विस्थापित होता है – विलीन CO_2 की बहुत ही कम मात्रा कार्बोनिक अम्ल में रूपांतरित होती है।

कार्बोनिक अम्ल H_2CO_3 केवल जलीय विलयन में ही रह सकता है। अन्तिम को गर्म किये जाने पर कार्बन डाइऑक्साइड का वाष्पण हो जाता है, H_2CO_3 के उत्पादन का संतुलन वाम पक्ष की ओर विस्थापित हो जाता है, तथा अंत में शुद्ध जल रह जाता है।

कार्बोनिक अम्ल बहुत ही क्षीण होता है। विलयन में यह मुख्यतः H^+ तथा HCO_3^- आयनों में वियोजित हो जाता है, और CO_3^{2-} आयन बहुत ही कम मात्रा में बनाता है :

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \rightleftarrows 2H^+ + CO_3^{2-}$$

प्रथम चरण के अनुसार, जिसमें विलयन में कार्बन डाइऑक्साइड की सम्पूर्ण मात्रा के साथ आयनों के संतुलन को ध्यान में लिया गया है, कार्बोनिक अम्ल का वियोजन स्थिरांक निम्न सम्बन्ध द्वारा व्यक्त होता है :

$$K_1 = \frac{[H^+]\,[HCO_3^-]}{[CO_2 + H_2CO_3]} = 4.5 \times 10^{-7}$$

द्वितीय चरण के अनुसार वियोजन स्थिरांक निम्न है :

$$K_2 = \frac{[H^+]\,[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.7 \times 10^{-11}$$

कार्बोनिक अम्ल द्विक्षारीय है और लवणों की दो श्रेणी बनाता है – सामान्य तथा अम्लीय। सामान्य लवण कार्बोनेट तथा अम्लीय लवण हाइड्रोजन कार्बोनेट (या अम्लीय कार्बोनेट अथवा बाइकार्बोनेट) कहलाते हैं।

कार्बोनिक अम्ल के लवण कार्बन डाइऑक्साइड और सदृश क्षारक के साथ अभिक्रिया करके प्राप्त किये जा सकते हैं या इन्हें प्राप्त करने के लिये कार्बोनिक अम्ल के विलेय लवणों एवं अन्य अम्लों के लवणों के बीच विनिमय अभिक्रिया करायी जाती है। उदाहरणतया :

$$NaOH + CO_2 = NaHCO_3$$

$$NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$$

$$BaCl_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3 \downarrow + 2NaCl$$

क्षीण क्षारों के साथ अभिक्रिया करके कार्बोनिक अम्ल अधिकाँश स्थितियों में केवल क्षारीय लवण बनाता है। इसका उदाहरण है कॉपर कार्बोनेट हाइड्रोऑक्साइड $Cu(OH)_2CO_3$। प्रकृति में पाया जाने वाला इस संरचना का खनिज मैलेकाइट है।

ऐसिटिक अम्ल जैसे क्षीण अम्लों के साथ अभिक्रिया करके, सम्पूर्ण कार्बोनेट वियोजित हो जाता है और कार्बन डाइऑक्साइड को उत्सर्जित करता है। यह अभिक्रिया प्राय: कार्बोनेट की विद्यमानता ज्ञात करने के लिये प्रयुक्त की जाती है, क्योंकि CO_2 का उत्सर्जन विशिष्ट सीटी जैसी ध्वनि द्वारा सरलता से मालूम हो जाता है।

क्षारक धातुओं के अतिरिक्त सभी कार्बोनेट गर्म किये जाने पर वियोजित हो कर CO_2 उत्सर्जित करते हैं। प्राय: वियोजन के उत्पाद सदृश् धातुओं के ऑक्साइड होते हैं। जैसे :

$$MgCO_3 = MgO + CO_2 \uparrow$$
$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \uparrow$$

क्षारक धातुओं के हाइड्रोजन कार्बोनेट गर्म किये जाने पर कार्बोनेटों में रूपांतरित हो जाते हैं :

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 \uparrow + H_2O$$

अधिकाँश हाइड्रोजन कार्बोनेट तथा पोटैशियम, सोडियम, रूबीडियम, सीजियम और अमोनियम कार्बोनेट जल में विलेय हैं। अन्य धातुओं के कार्बोनेट अविलेय होते हैं।

जलापघटन के कारण क्षारक धातुओं के कार्बोनेटों के बिलयनों की तीव्र क्षारकीय अभिक्रिया होती है :

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$
या
$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

प्रकृति में अत्याधिक प्रचुर मात्रा में पाया जाने वाला कार्बोनिक अम्ल का लवण कैल्सियम कार्बोनेट $CaCO_3$ है। यह चूने, चाक तथा संगमरमर के रूप में मिलता है।

कैल्सियम कार्बोनेट जल में विलीन नहीं होता। यही कारण है कि चूने का जल (सोडियम हाइड्रोऑक्साइड का विलयन) गँदला हो जाता है यदि उसमें से कार्बन डाइऑक्साइड गुज़ारी जाये।

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 \downarrow + H_2O$$

यद्यपि, चूने के जल में से काफ़ी अधिक समय तक CO_2 गुज़ारने पर आरम्भ में गंदला हो जाने वाला जल धीरे-धीरे स्पष्ट हो जाता है तथा अंत में एकदम पारदर्शी हो जाता है। इस विलयन के प्राप्त होने का कारण है अम्लीय लवण – कैल्सियम हाइड्रोजन कार्बोनेट – का बनना :

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2$$

कैल्सियम हाइड्रोजन कार्बोनेट एक अस्थायी पदार्थ है। जब इसके विलयन का क्वथन किया जाता है, या इसे वायु में काफ़ी समय तक रखा रहने दिया जाता है,

तो हाइड्रोजन कार्बोनेट का वियोजन हो जाता है तथा इसके साथ CO_2 का उत्सर्जन व सामान्य लवण का निर्माण होता है।

प्रकृति में कार्बोनेटों के निरंतर अभिगमन का कारण जल में हाइड्रोजन कार्बोनेट की विलेयता है। मृदाजल तथा भौम जल, जिसमें CO_2 विद्यमान रहती है, मृदा में, विशेषत: चूने की परतों में, प्रवेश करके कैल्सियम कार्बोनेट को विलीन कर लेता है और इसे हाइड्रोजन कार्बोनेट के रूप में सरिताओं, नदियों एवं सागरों में ले आता है। यहाँ, समुद्री प्राणि जीवों में प्रवेश करके यह उनके अस्थि-पंजर बनाता है, या कार्बन डाइऑक्साइड का उत्सर्जन करके पुन: कैल्सियम कार्बोनेट में रूपांतरित होकर स्तरित रूप में निक्षेपित हो जाता है।

कैल्सियम कार्बोनेट के अतिरिक्त, प्रकृति में इतनी ही अधिक मात्रा में पाया जाने वाला अन्य कार्बोनेट है मैग्नीशियम कार्बोनेट $MgCO_3$ जिसे मैग्नेसाइट कहते हैं। कैल्सियम कार्बोनेट की भाँति, मैग्नीशियम कार्बोनेट CO_2 युक्त जल में शीघ्रता से विलीन हो जाता है तथा विलयशील हाइड्रोजन कार्बोनेट में रूपांतरित हो जाता है।

कुछ कार्बोनेट बहुमूल्य अयस्क बनाते हैं तथा इन्हें धातुओं के निर्माण में प्रयुक्त किया जाता है (उदाहरणतया, कैलीबाइट या पटलित लोह $FeCO_3$, स्मिथसोनाइट $ZnCO_3$)।

सोडियम कार्बोनेट (सोडा) Na_2CO_3. क्रिस्टल हाइड्रेट के रूप में इसका सूत्र $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ है। लेकिन इस क्रिस्टल का शीघ्रता से अपरदन हो जाता है–यह क्रिस्टलीकरण का जल निष्कासित कर देता है।

सोडा आधारभूत रासायनिक उद्योग का एक मुख्य उत्पाद है। काँच, साबुन, मज्जा और कागज़, कपड़ा, पैट्रोलियम तथा उद्योग की अन्य शाखाओं में तथा सोडियम के अनेक लवणों के उत्पादन में भी इसे प्रयोग किया जाता है। मुख्यत: अपमार्जक के रूप में इसका घरेलू उपयोग भी है।

वर्तमान समय में सोडा व्यावसायिक स्तर पर सोलवे प्रक्रिया द्वारा तैयार किया जाता है जो जलीय विलयन में सोडियम क्लोराइड तथा अमोनियम हाइड्रोजन कार्बोनेट की अभिक्रिया के परिणामस्वरूप सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट के निर्माण पर आधारित है।

सोडियम क्लोराइड के सान्द्रित विलयन को अमोनिया द्वारा संतृप्त करके इसमें दाब के साथ चूने के निस्तापन द्वारा प्राप्त कार्बन डाइऑक्साइड गुज़ारी जाती है। कार्बन डाइऑक्साइड व जल के साथ अमोनिया की अभिक्रिया से अमोनियम हाइड्रोजन कार्बोनेट प्राप्त होता है:

$$NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4HCO_3$$

अन्तिम सोडियम क्लोराइड के साथ विनिमय अभिक्रिया करता है और अमोनियम

क्लोराइड एवं हाइड्रोजन कार्बोनेट प्राप्त होते हैं:

$$NH_4HCO_3 + NaCl = NaHCO_3 \downarrow + NH_4Cl$$

शीत जल में सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट की विलेयता निम्न होती है, और इसके अवक्षेपण के पश्चात् इसका फिल्टरन कर लिया जाता है।

सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट निस्तापित होने के बाद कार्बोनेट, जल तथा कार्बन डाइऑक्साइड में वियोजित हो जाता है और पुनःचक्रिय हो जाता है:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 \uparrow + H_2O$$

अमोनियम क्लोराइड व चूने के विलयन को गर्म करके अमोनिया पुनः प्राप्त हो जाता है:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 \uparrow + CaCl_2 + 2H_2O$$

इसका भी पुनः चक्रण होता है।

अतएव, इस प्रक्रिया का एकमात्र अवशेष कैल्सियम क्लोराइड है जो विलयन में अमोनिया के उत्सर्जन के बाद रह जाता है तथा इसके उपयोग सीमित हैं।

सोलवे प्रक्रिया द्वारा प्राप्त सोडियम कार्बोनेट में क्रिस्टलीकरण का जल नहीं होता तथा यह सोडाक्षार कहलाता है।

सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट का कुछ भाग और अधिक प्रक्रिया किये बिना ही उपयोग किया जाता है। इसे औषधियों में सोडा बाइकार्बोनेट के नाम से प्रयोग किया जाता है, तथा खाद्य उद्योग में और रोटी बनाने में बेकिंग सोडा के नाम से प्रयुक्त किया जाता है।

सोवियत संघ में सोडाक्षार का उत्पादन निरंतर बढ़ता जा रहा है। 1957 में इसका उत्पादन 16 लाख टन था, जो 1940 के उत्पादन से तीन गुना अधिक था, तथा 1976 में यह सँख्या 48 लाख टन पहुँच गई।

पोटैशियम कार्बोनेट या पोटाश K_2CO_3 श्वेत पाउडर है जो नम वायु में प्रस्वेद्य तथा जल में भली प्रकार विलेय होता है। इसका उपयोग साबुन बनाने, उच्चतापसह काँच बनाने तथा फोटोग्राफ़ी में होता है। पोटाश प्राप्त करने के लिये कार्बन डाइऑक्साइड तथा पोटैशियम हाइड्रोऑक्साइड की अभिक्रिया कराते हैं। अन्तिम पोटैशियम क्लोराइड के विलयन के विद्युत्-अपघटन के फलस्वरूप प्राप्त होता है:

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$$

एक महत्वपूर्ण यौगिक कार्बोमाइड या यूरिया $CO(NH_2)_2$ दाब पर अमोनिया एवं कार्बन डाइऑक्साइड की अभिक्रिया से प्राप्त होता है:

$$CO_2 + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + H_2O$$

कार्बामाइड एक श्वेत क्रिस्टलीय पदार्थ है जो जल में भली प्रकार विलेय है। कृषि में इसे उच्च सान्द्रित नाइट्रोजन उर्वरक के रूप में तथा खेती में इसे रोमन्थियों के अतिरिक्त चारे के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। कार्बामाइड प्लास्टिक नामक सस्ते प्लास्टिक के उत्पादन में भी कार्बामाइड प्रयुक्त किया जाता है। अनेक कार्बनिक पदार्थों व औषधियों के उत्पादन में प्राथमिक यौगिक के रूप में भी इसे प्रयोग किया जाता है। कुछ कार्बामाइड अवकलजों में औषधिमय गुण होते हैं—इन्हें अपतृणों का विरोध करने में प्रयुक्त किया जाता है।

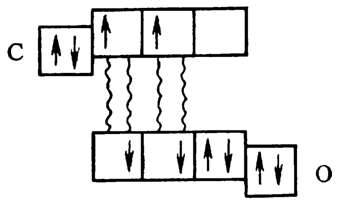
42. कार्बन मोनोऑक्साइड. कार्बन मोनोऑक्साइड CO एक रंगहीन विषैली गैस है जो केवल —192° सें० पर द्रवण होती है तथा इसका हिमांक —205° सें० है। कार्बन मोनोऑक्साइड जल में काफी कम विलीन होती है तथा इसके साथ रासायनिक अभिक्रिया नहीं करती।

कार्बन मोनोआक्साइड के अणु की इलेक्ट्रानी संरचना का अध्ययन भाग 1 पृ 176 में किया गया था। जैसा भाग 1 चित्र 53 में दिखाया गया है कि कार्बन व ऑक्सीजन परमाणुओं के छः संयोजकता इलेक्ट्रान तीन आबन्धी आण्विक आर्बिटलों में स्थित होते हैं तथा इस प्रकार उच्च बल का त्रिविध आबन्ध बन जाता है (1076 कि० जू०/मोल०)।

CO अणु में त्रिविध आबन्ध संयोजकता आबन्ध विधि द्वारा भी बन सकता है। प्रत्येक अन्योन्यक्रिया परमाणुओं में दो अयुग्मित इलेक्ट्रानों के स्थान पर दो सहसंयोजी आबन्ध बन जाते हैं:



इस आरेख से स्पष्ट है कि कार्बन परमाणु के संयोजकता इलेक्ट्रानी स्तर के एक आर्बिटल में कोई इलेक्ट्रान नहीं होता है ताकि यह परमाणु इलेक्ट्रानी युगल के लिये ग्राही बन सके। यद्यपि, ऑक्सीजन परमाणु में एक p-आर्बिटल में एक अयुग्मित इलेक्ट्रानी युगल स्थित रहता है, अतः इसमें इलेक्ट्रानी दाता गुण विद्यमान होते हैं। इसके फलस्वरूप एक और सहसंयोजी आबन्ध—दाता-ग्राही आबन्ध—बन जाता है:



इस प्रकार बने अणु के प्रत्येक परमाणु में संयोजकता स्तर पर आठ इलेक्ट्रान होते हैं। CO अणु की संरचना को निम्न सूत्र द्वारा व्यक्त किया जा सकता है:

$$C \overset{\leftarrow}{\equiv} O$$

यहाँ तीर दाता-ग्राही आबन्ध प्रदर्शित कर रहा है।

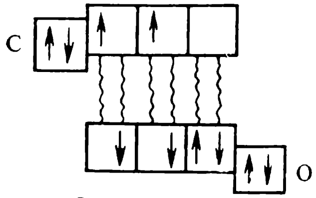
प्रारम्भिक पदार्थों से कार्बन डाइऑक्साइड के बनने की अभिक्रिया निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त की गई है:

$$C + {}^{1}/_{2}O_2 = CO \uparrow$$

इस अभिक्रिया की मानक गिब्ज़ ऊर्जा — 137 कि० जू०/मोल० है, लेकिन

$$C + O_2 = CO_2 \uparrow$$

अभिक्रिया की मानक गिब्ज़ ऊर्जा अधिक ऋणात्मक है (— 394 कि० जू०/मोल०)। यही कारण है कि सामान्य ताप पर कार्बन (कोयला) जल कर CO_2 बनाता है और अपर्याप्त ऑक्सीजन की परिस्थिति में भी वस्तुतः कोई कार्बन डाइऑक्साइड नहीं



बनती। ताप में वृद्धि होने के साथ स्थिति परिवर्तित हो जाती है। 400° से 500° सें० ताप पर कार्बन तथा बनने वाली कार्बन डाइऑक्साइड के बीच एक अभिक्रिया आरम्भ हो जाती है:

$$C + CO_2 = 2CO \uparrow$$

यह अभिक्रिया ऊष्माशोषी है तथा 298 K पर मानक गिब्ज़ ऊर्जा में धनात्मक परिवर्तन होता है (+ 120 कि० जू०/मोल०)। हालाँकि, युग्मन के समय गैस के अणुओं की सँख्या दुगुनी हो जाती है तथा विन्यास की एन्ट्रापी बहुत अधिक बढ़ जाती है। अतः, गिब्ज ऊर्जा की एन्ट्रापी ऋणात्मक होती है। ताप में वृद्धि होने से यह योज्य एन्थैल्पी पद पर (पूर्ण मान में) हावी होने लगता है, जिसके फलस्वरूप अभिक्रिया के आरम्भ होते ही गिब्ज ऊर्जा में परिवर्तन ऋणात्मक हो जाता है। 800° सें० पर ही CO_2 का CO में परिवर्तन की डिग्री 80% तक पहुँच जाती है।

ऊपर वर्णित कार्बन तथा CO_2 के बीच अभिक्रिया, जिसके परिणमस्वरूप CO बनती है, बहुत बड़े पैमाने पर वात्याभट्टी में की जाती है (दे० विभाग 125) या फिर इसे गैस उत्पादकों (दे० विभाग 45) में किया जाता है।

प्रयोगशाला में प्रायः कार्बन मोनोऑक्साइड को बनाने के लिये गर्म सल्फ्यूरिक अम्ल पर HCOOH फार्मिक अम्ल डाला जाता है। इस अभिक्रिया में सल्फ्यूरिक अम्ल फार्मिक अम्ल से जल पृथक करके कार्बन मोनोऑक्साइड का उत्सर्जन करता है:

$$HCOOH = CO \uparrow + H_2O$$

इस अभिक्रिया से स्पष्ट है कि कार्बन मोनोऑक्साइड को फार्मिक अम्ल का ऐनहाइड्राइड माना जा सकता है। हालाँकि कार्बन मोनोऑक्साइड तथा जल से प्रत्यक्ष रूप में फार्मिक अम्ल नहीं बनाया जा सकता, तथापि 150°–200° सें० ताप पर कार्बन मोनोऑक्साइड और क्षारकीय धातु हाइड्रोऑक्साइड की अभिक्रिया करके इस के लवण प्राप्त किये जा सकते हैं:

$$NaOH + CO = HCOONa$$

वायु की उपस्थिति में कार्बन मोनोऑक्साइड नीली ज्वाला के साथ ज्वलित होकर बहुत अधिक मात्रा में ऊष्मा उत्सर्जित करती है और CO_2 में रूपांतरित हो जाती है:

$$2CO + O_2 = 2CO_2 \qquad + 566 \text{ कि० जू०}$$

सूर्य के प्रकाश या सक्रियित कार्बन (एक उत्प्रेरक) की उपस्थिति में कार्बन मोनोऑक्साइड क्लोरीन के साथ प्रत्यक्ष रूप से युग्मित हो जाती है और अत्यधिक विषैली गैस – फॉसजीन – बनाती है:

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

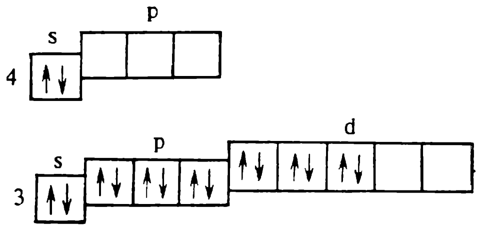
फॉसजीन एक महत्वपूर्ण औद्योगिक उत्पाद है। इसे अनेक कार्बनिक व अकार्बनिक पदार्थों, जैसे वर्णक, के उत्पादन में प्रयुक्त किया जाता है।

कार्बन मोनोऑक्साइड अनेक धातुओं के साथ मिलकर धातु कार्बोनिल बनाती है, जैसे लोह पेंटाकार्बोनिल $Fe(CO)_5$ तथा निकैल टैट्राकार्बोनिल $Ni(CO)_4$ अंतिम दो पदार्थ वाष्पशील और अत्यधिक विषैले द्रव हैं। अधिकांश धातु कार्बोनिक क्रिस्टलीय पदार्थ होते हैं। निकैल कोबाल्ट तथा लोह के कार्बोनिल सर्वाधिक व्यावहारिक महत्व रखते हैं। ये अत्यधिक शुद्ध धातु बनाने (दे० विभाग 79) और धातु विलेपन में प्रयुक्त किये जाते हैं। ये अनेक महत्वपूर्ण रासायनिक अभिक्रियाओं में उत्प्रेरकों की भूमिका भी निभाते हैं।

धातु कार्बोनिल के अणुओं में रासायनिक आबन्ध दाता-ग्राही विधि द्वारा CO अणु के अयुग्मित इलेक्ट्रानी युगलों और उत्तेजित धातु परमाणु के स्वतंत्र आर्बिटलों के मूल्य पर बनते हैं। उदाहरणतया, उत्तेजित लोह परमाणु में पाँच रिक्त आर्बिटल

होते हैं:

Fe*



यही कारण है कि लोह कार्बोनिक अणु की संरचना $Fe(CO)_5$ सूत्र के सदृश होती है।

उच्च ताप पर कार्बन मोनोग्रॉक्साइड एक अच्छी अपचायक है जो धात्विकी में धातुओं से उनकी ऑक्साइडों का अपचयन करने में महत्वपूर्ण भूमिका निभाती है (दे० विभाग 78 तथा 125)। इसे गैसीय ईंधन के रूप में और अनेक कार्बनिक यौगिकों के उत्पादन में अभिकारक के रूप में प्रयुक्त किया जाता है।

कार्बन मोनोऑक्साइड बहुत अधिक विषैली गैस है तथा विशेषकर हानिकारक है क्योंकि इसकी कोई गंध नहीं होती (ज्ञात हुये बिना ही विषाक्तन हो सकता है)। कार्बन मोनोऑक्साइड की विषैली क्रिया निम्न प्रकार घटती है: CO शीघ्रता से रूधिर के हीमीग्लोबिन में मिश्रित होकर फुफ्फुसों से ऊतकों को ऑक्सीजन प्रदान करने के कार्य में इसे अयोग्य बना देती है। स्वच्छ वायु का निश्वास लेने पर बनने वाला यौगिक (कार्बोक्सीमोग्लोबिन) धीरे-धीरे वियोजित हो जाता है, तथा हीमोग्लोबिन ऑक्सीजन अवशोषित करने की अपनी योग्यता पुनः प्राप्त करती है।

43. सल्फ़र व नाइट्रोजन के साथ कार्बन के यौगिक. सल्फर व नाइट्रोजन के साथ कार्बन के यौगिकों में सर्वाधिक व्यावहारिक महत्व कार्बन डाइसल्फाइड CS_2 तथा हाइड्रोजन सायेनाइड HCN रखते हैं।

कार्बन डाइसल्फाइड CS_2 लाल तप्त कोयले में से सल्फर वाष्प गुज़ार कर प्राप्त किया जाता है। यह रंगहीन वाष्पशील द्रव है जिसका अपवर्तनांक उच्च तथा क्वथनांक 46° सें० है। काफी समय तक रखने से कार्बन डाइसल्फाइड का वर्ण पीत हो जाता है तथा इसमें गंध उत्पन्न हो जाती है।

कार्बन डाइसल्फाइड विषैला होता है तथा शीघ्रतापूर्वक ज्वलित हो जाता है। इसमें सल्फर, फास्फोरस, आयोडिन, अनेक वसा तथा रेज़िनी पदार्थ भली प्रकार विलीन हो जाते हैं। इसे वनस्पति पीड़क जन्तुओं का विनाश करने में तथा रेयॉन के उत्पादन में प्रयोग किया जाता है (पृ० 191)।

हाईड्रोजन सायेनाइड HCN. उच्च ताप पर, जैसे वैद्युत आर्क में, कार्बन प्रत्यक्ष रूप से नाइट्रोजन के साथ मिलकर रंगहीन विषैली गैस डाइसायेनोजीन बना सकता है जिसका आण्विक द्रव्यमान C_2N_2 सूत्र के सदृश है। इसके रासायनिक गुणों के

ग्राधार पर डाइसॉयेनोजीन कुछ-कुछ हैलोजेन से मिलती है। इनकी भाँति यह हाइड्रोजन के साथ HCN यौगिक बनाती है जिसमें ग्रम्लीय गुण होते हैं तथा यह हाइड्रोजन सायेनाइड (या हाइड्रोसायेनिक ग्रम्ल) कहलाता है।

हाइड्रोजन सायेनाइड एक रंगहीन, ग्रत्यधिक वाष्पशील द्रव होता है जिसका क्वथनाँक 26.7° सें० तथा विशिष्ट गंध कड़वे बादाम जैसी होती है।

जलीय विलयन में हाइड्रोजन सायेनाइड का ग्रायनों में केवल मामूली-सा वियोजन होता है ($K = 8 \times 10^{-10}$)।

हाइड्रोजन सायेनाइड एक तीव्र विष है जिसकी तुच्छ मात्रा भी घातक सिद्ध हो सकती (है 0.05 ग्रा० से कम मात्रा भी)।

हाइड्रोजन सायेनाइड के लवण सायेनाइड कहलाते हैं। इस लवणों में सबसे ग्रधिक उपयोग पोटैशियम सायेनाइड का है।

पोटैशियम सायेनाइड KCN रंगहीन क्रिस्टल बनाता है जो जल में भली प्रकार विलीन हो जाते हैं। पोटैशियम सायेनाइड हाइड्रोजन सायेनाइड के समान विषैला है। वायु की उपस्थिति में CO_2 के प्रभाव में यह काफ़ी शीघ्रता से वियोजित होकर हाइड्रोजन सायेनाइड का उत्सर्जन करके कार्बोनेट में रूपांतरित हो जाता है:

$$2KCN + H_2O + CO_2 = K_2CO_3 + 2HCN$$

बहुत ही क्षीण ग्रम्ल का लवण होने के नाते पोटैशियम सायेनाइड जल में ग्रत्याधिक जलापघटित हो जाता है:

$$CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$$

इसी कारणवश् पोटैशियम सायेनाइड के विलयन की क्षारीय ग्रभिक्रिया होती है तथा इसमें हाइड्रोजन सायेनाइड की तीव्र गंध होती है। सोडियम सायेनाइड में भी समान गुण विद्यमान हैं। पोटैशियम एवं सोडियम सायेनाइड वायु की ग्रॉक्सीजन की उपस्थिति में स्वर्ण व रजत को विलीन कर सकते हैं। इसीलिये इन्हें ग्रयस्कों से इन धातुग्रों को निकालने में उपयोग किया जाता है (दे० विभाग 88)। ये कार्बनिक संश्लेषण ग्रौर गैल्वेनी स्वर्ण तथा रजत निलेपन में प्रयुक्त होते हैं।

44. ईंधन तथा इसकी किस्में. पैट्रोलियम, प्राकृतिक गैस, कोयला ग्रौर ग्रनेक कार्बनिक यौगिक भी ग्राधुनिक जीवन में ऊर्जा स्रोत की महत्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं। कोयले व कार्बनयुक्त यौगिकों के दहन से ऊष्मा प्राप्त होती है जो उत्पादन प्रक्रियाग्रों, गर्म करने तथा भोजन बनाने में प्रयुक्त की जाती है। प्राप्त होने वाली ऊष्मा का ग्रधिकाँश भाग ग्रन्य प्रकार की ऊर्जा में परिवर्तित कर दिया जाता है जिससे यांत्रिकीय कार्य किये जाते हैं।

ईंधन की मुख्य प्रकारें खनिज व फॉसिल कोयला, जिस प्राय: केवल कोयला कहते हैं, पीट, लकड़ी, पैट्रोलियम तथा प्राकृतिक गैस बनाते हैं।

कोयला या तो सीधे जलाया जाता है या फिर अधिक बहुमूल्य ईंधन के स्वरूपों में परिवर्तित किया जाता है, जैसे: कोक, द्रवित तथा गैसीय ईंधन। रूस में ज़ार के समय खानों से प्राप्त किये जाने वाले कोयले की मात्रा अल्प विकसित उद्योगों के लिये भी पर्याप्त नहीं थी, तथा कोयले का आयात किया जाता था। उन दिनों सम्पूर्ण देश के लिये कोयले का एकमात्र स्थानीय स्रोत दनेत्स्क घाटी थी।

अक्तूबर क्रांति के बाद कोयला खान उद्योग में आश्चर्यजनक परिवर्तन हुये। केन्द्रीय ऐशिया, काकेशस तथा पूर्वी सायबेरिया में नई कोयला खानों में कार्य आरम्भ हुआ। देश के कई अन्य क्षेत्रों में भी कोयला खनन कार्य आरम्भ किया गया। 1940 में सोवियत संघ में कोयले का उत्पादन 16 करोड़ 60 लाख टन था, 1954 में यह सँख्या 34 करोड़ 70 लाख तथा 1980 में 72 करोड़ 20 लाख टन तक पहुँच गई। हालाँकि सम्पूर्ण ईंधन के उत्पादन में कोयले का अंश निरंतर कम होता जा रहा है क्योंकि पैट्रोलियम तथा प्राकृतिक गैस का अंश बढ़ता जा रहा है।

कोयला प्राचीन वनस्पति के कायांतरित अवशेषों से बनता है। कोयला जितना अधिक प्राचीन होगा, उसमें कार्बन की मात्रा उतनी ही अधिक होगी।

कोयले की तीन मुख्य प्रकारें होती हैं। एन्थ्रासाइट, या कठोर कोयला, सबसे प्राचीन है। उच्च घनत्व व चमक इसकी विशेषता है, इसीलिए यह कभी-कभी चमकीला कोयला भी कहलाता है। इसमें कार्बन की औसतन मात्रा 95% होती है। यह सोवियत संघ में कुल कोयला स्रोतों का लगभग 5.5% भाग बनाता है।

बिटुमिस, या मृदुकोयला, में 75 से 90% तक कार्बन होता है। सभी कोयलों में यह सर्वाधिक प्रचलित कोयला है।

लिग्नाइट, या भूरा कोयला, में 65 से 70% तक कार्बन होता है। यह भूरे रंग का होता है। सबसे नया कोयला होने के नाते इस पर कभी-कभी वृक्ष की संरचना के चिन्ह होते हैं जिससे यह बना होता है। भूरा कोयला अत्यधिक आर्द्रताग्राही होता है तथा इसमें भस्म की मात्रा काफी अधिक (7 से 38% तक) होती है, इसीलिये इसे स्थानीय ईंधन के रूप में और रासायनिक प्रक्रियाओं में प्रारम्भिक पदार्थ के रूप में प्रयुक्त किया जाता है (द्रवित ईंधन के बहुमूल्य स्वरूप पेट्रोल तथा मिट्टी का तेल— इसके हाइड्रोजनीकरण द्वारा प्राप्त किये जाते हैं, पृ० 17)।

पीट कोयला निर्माण के प्रथम चरण का उत्पाद है। यह बॉग शैक के मृत भागों से बॉग के तल में इकट्ठा हो जाता है। पूर्वेक्षित पीट निक्षेपण के आधार पर सोवियत संघ विश्व का सबसे समृद्ध देश है। पीट में कार्बन की मात्रा 55 से 60% है। पीट की ईंधन के रूप में मुख्य कमी इसमें भस्म की अधिक मात्रा है। यह स्थानीय ईंधन के रूप में प्रयुक्त होता है।

पीट के शुष्क आसवन से कुछ बहुमूल्य रासायनिक उत्पाद तथा पीट कोक प्राप्त होते हैं। अन्तिम में थोड़ी-सी सल्फर की मात्रा होती है जिससे यह उच्च कोटि के लोहे के प्रगलन में प्रयुक्त किया जाता है।

लकड़ी – (जलने की लकड़ी) कुल ईंधन संतुलन में द्वितीय स्थान पर स्थित है। गत वर्षों में, उद्योग में इसका प्रयोग निरंतर कम होता जा रहा है।

पैट्रोलियम – 19 वीं शताब्दी के अंत में अंतर्दहन इंजन के आविष्कार के बाद, जो पैट्रोलियम-परिष्कृत उत्पादों से कार्य करता है, ईंधन के रूप में काफ़ी प्रयोग किया जाने लगा।

लेकिन पैट्रोलियम न केवल सुविधाजनक व अत्यन्त ऊष्मीय ईंधन है, बल्कि सर्वाधिक नानाविध रासायनिक उत्पादों (संश्लिष्ट ऐल्कोहाल, अपमार्जक, रबड़ जैसे पदार्थ, विलायक, इत्यादि) के निर्माण में एक महत्वपूर्ण प्रारम्भिक पदार्थ के रूप में भी प्रयुक्त होता है। केसन-शीर्ष तथा परिष्करण गैसें भी रसायन उद्योग में प्रारंभिक पदार्थ के रूप में प्रयुक्त की जाती हैं। सोवियत संघ में पैट्रोलियम का उत्पादन निरंतर बढ़ता जा रहा है।

वर्ष	1913	1940	1954	1980
उत्पादन (करोड़ टन)	1.3	3.11	5.93	603

प्राकृतिक गैस, जो मिथेन तथा अन्य संतृप्त हाइड्रोकार्बन से बनी है, बहुत सस्ता और सुविधाजनक ईंधन है। प्राकृतिक गैस का महत्व इस तथ्य से स्पष्ट होता है कि गत 25 वर्षों में 1937 से 1962 तक पूंजीवादी देशों में इसका उत्पादन छः गुना बढ़ गया है।

सोवियत संघ में प्राकृतिक गैस का पर्याप्त मात्रा में प्रयोग द्वितीय विश्व युद्ध के पश्चात् आरम्भ हुआ। प्राकृतिक गैस के मुख्य भँडार यूक्रेन सो० सो० ज०, क्रासनादार क्षेत्र, केन्द्रीय ऐशिया तथा सायबेरिया के कई क्षेत्रों में स्थित हैं। वर्तमान समय में दूर-दूर तक गैस पाईपलाइन बिछा दी गई है। ये पाईपलाइनें प्राकृतिक गैस उत्पादन के स्रोतों को औद्योगिक एवं घरेलू प्रयोग के क्षेत्रों के साथ जोड़ती हैं।

गैस उद्योग सोवियत भारी उद्योग की सबसे अधिक विकसित होने वाली शाखाओं में से है। इसके विकास की दर प्राकृतिक गैस और कोयले एवं शैल की प्रक्रिया से प्राप्त गैस के उत्पादन से व्यक्त होती है। सोवियत संघ में कुल गैस उत्पादन निम्न संख्याओं द्वारा व्यक्त किया गया है:

वर्ष	1913	1940	1955	1977	1980
उत्पादन (हजार मिलियन मी^{3}०)	0.02	3.4	10.4	346	435

प्राकृतिक गैस उत्कृष्ट ईंधन है। यह कार्बनिक संश्लेषण उद्योग के लिये अत्यन्त बहुमूल्य तथा आर्थिक रूप से लाभकारी कच्चा पदार्थ है। सोवियत संघ में प्राकृतिक गैस पर आधारित अनेक नए रासायनिक उद्यम लगाये गये हैं। कई वर्तमान उद्यम इस प्रकार के कच्चे पदार्थ के लिए परिवर्तित किये जा रहे हैं।

ईंधन की समान मात्राएं ज्वलित किये जाने पर विभिन्न मात्रा में ऊष्मा देती हैं। अतएव, ईंधन की कोटि निर्धारित करने के लिये इसका ऊष्मामान ज्ञात किया जाता है। यानी ऊष्मा की वह मात्रा, जो 1 कि·ग्रा·ईंधन के पूर्ण दहन से प्राप्त होती है।

विभिन्न प्रकार के ईंधनों का लगभग ऊष्मामान (कि० जू०/कि० ग्रा०) नीचे दिया गया है :

शुष्क लकड़ी	19000	एन्थ्रासाइट	34000
शुष्क पीट	23000	चारकोल	34000
भूरा कोयला	28000	पैट्रोलियम	44000
बिटुमिनस कोयला	35000	प्राकृतिक गैस	50000

45. गैसीय ईंधन. ऊष्मामान के आधार पर सभी ठोस ईंधन एवं पैट्रोलियम प्राकृतिक गैस से निम्न हैं। गैसीय ईंधन के उच्च ऊष्मामान का कारण यह तथ्य है कि ठोस ईंधन या पैट्रोलियम हाइड्रोकार्बन के विशाल अणुओं के विपरीत इसमें कार्बन परमाणुओं के बीच कोई आबन्ध विच्छेदित करने के लिये ऊर्जा व्यय नहीं होती। इसके अतिरिक्त, गैसीय ईंधन वायु के साथ पूणतः मिल जाता है, ताकि धारणात्मक मान की तुलना में ऑक्सीजन की बहुत ही अल्प अतिरिक्त मात्रा इसके दहन के लिये पर्याप्त हो जाती है। यह अतिरिक्त ऑक्सीजन (वायु) को गर्म करने के लिये ऊष्मा हानि को कम कर देती है। गैस को पहले से ही गर्म किया जा सकता है जिससे ज्वाला का ताप बढ़ जाता है। गैस पाईपलाइनों की मदद से इसे सुविधापूणतः बड़ी दूरियों तक ले जाया जा सकता है।

गैसीय ईंधन की सर्वाधिक महत्वपूण प्रकारें प्राकृतिक गैस (दे० विभाग 44) उत्पादक गैस तथा कोक गैस हैं।

उत्पादक गैस ठोस ईंधन में विद्यमान कार्बन का उच्च ताप पर आंशिक उपचयन करके प्राप्त की जाती है। इस प्रक्रिया को ठोस ईंधन का गैसीकरण कहते हैं। इसे विशेष उपकरणों–गैस उत्पादकों द्वारा किया जाता है जो एक अर्ध्वाधर शैफ्ट होता है जिसमें ऊपर से ईंधन डाला जाता है और वायु, ऑक्सीजन, वाष्प या इन पदार्थों का मिश्रण नीचे से डाला जाता है। अन्दर डाली गई गैसों की संरचना पर निर्भर करते हुये प्रत्यक्ष, जलीय, मिश्रित तथा अन्य उत्पादक गैसों में विभेद किया जाता है।

वायु को डालने पर प्रत्यक्ष गैस प्राप्त होती है। उत्पादक के निचले भाग में निम्न अभिक्रिया घटती है :

$$C + O_2 = CO_2 \qquad + 393.5 \text{ कि० जू०}$$

इस प्रकार उत्सर्जित ऊष्मा की बड़ी मात्रा के कारण तापमान 1400 से 1600° सें० तक पहुँच जाता है, कोयले की ऊपरी परतें गर्म हो जाती है तथा कोयला CO_2 के साथ अभिक्रिया करता है।

$$C + CO_2 = 2CO \qquad -172 \text{ कि० जू०}$$

प्राप्त होने वाली गैस मुख्यत: कार्बन मोनोऑक्साइड एवं नाइट्रोजन से बनी हुई होती है।

वायु एवं वाष्प के मिश्रण को प्रयुक्त करने से मिश्रित गैस प्राप्त होती है। ऊपरिलिखित अभिक्रियाओं के साथ-साथ कार्बन वाष्प के साथ भी अभिक्रिया करता है:

$$C + H_2O = CO + H_2$$

अत:, कार्बन मोनोऑक्साइड तथा नाइट्रोजन के अतिरिक्त मिश्रित गैसों की संरचना में हाइड्रोजन भी होती है जो इसका ऊष्मामान बढ़ा देती है। उद्योग में मिश्रित गैस ईंधन के रूप में प्रयुक्त की जाती है। सभी कृत्रिम दहन गैसों में सबसे अधिक प्रचलित तथा सस्ती यही गैस है।

लाल तप्त कोयले पर वाष्प डालने से जलीय गैस प्राप्त होती है। इस गैस में CO एवं H_2 की मात्रा 86% तक होती है और यह ईंधन के रूप में प्रयुक्त नहीं होती, अपितु रासायनिक उत्पादों के संश्लेषण में प्रयुक्त की जाती है।

वायु की अनुपस्थिति में बिटुमिनस कोयले को 900—1100° सें० ताप पर गर्म करने पर प्राप्त होने वाली गैस कोक गैस कहलाती है। शुद्ध अवस्था में या प्राकृतिक गैस के साथ मिश्रण के रूप में यह गैस खुली भट्ठी, काँच व चीनी मिट्टी उद्योग की भट्ठी और नगर पालिका सुविधाओं में प्रयोग की जाती है। कोक गैस रासायनिक उत्पादों के संश्लेषण में प्रारम्भिक पदार्थ के रूप में भी प्रयुक्त की जाती है।

कोक गैस अनेक दहन गैसों का मिश्रण है। इसकी संरचना प्रारम्भिक पदार्थ पर निर्भर करती है, परन्तु प्राय: यह निम्न सँख्याओं द्वारा व्यक्त होती है (प्रतिशत आयतन में):

हाइड्रोजन	59
मिथेन	25
अन्य हाइड्रोकार्बन	3
कार्बन मोनोऑक्साइड	6
निरर्थक अधिमिश्रण	7

कोयले का भूमिगत गैसीकरण. कोयले का इसके निक्षेपण के स्थान पर (भूमिगत) प्रत्यक्ष गैसीकरण करके कोयले को गैसीय ईंधन के रूप में परिवर्तित किया जा सकता है। ऐसी प्रक्रिया का विचार सर्वप्रथम द० मेन्देलीफ ने सन् 1888 में रखा था।

वर्तमान समय में, कोयले तथा दाह्य शैलों के भूमिगत गैसीकरण का कार्य सोवियत संघ तथा अनेक देशों में चालू है।

कार्बनिक यौगिक

46. सामान्य बातें. कार्बनिक यौगिक (कुछ सरलतम यौगिकों के अतिरिक्त) प्रकृति में लगभग केवल प्राणि एवं वनस्पति जीवों में पाये जाते हैं, जैव प्रक्रियाओं में भाग लेते हैं, या जीवों की जैव प्रक्रियाओं या क्षय के उत्पाद होते हैं। कार्बनिक यौगिकों के विपरीत, ऐसे पदार्थ जैसे कि रेत, क्ले, अनेक खनिज, जल कार्बन मोनोऑक्साइड तथा डाइऑक्साइड, कार्बोनिक अम्ल, इसके लवण तथा "निर्जीव" प्रकृति में पाये जाने वाले अन्य लवण अकार्बनिक अथवा खनिज पदार्थ कहलाते हैं (यह विभेद अंग्रेजी भाषा में अधिक स्पष्ट है – काबनिक – organic अकार्बनिक – inorganic)।

पदार्थों का कार्बनिक तथा अकार्बनिक यौगिकों में विभाजन कार्बनिक यौगिकों की प्रकृति का परिणाम है क्योंकि इनमें विशिष्ट गुण विद्यमान हैं। काफ़ी समय तक यह धारणा बनी रही कि नियमतः जीवों में निर्मित कार्बन-युक्त पदार्थ अकार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण द्वारा प्राप्त करना असम्भव है।

कार्बनिक पदार्थों के बनने का कारण एक विशेष अगोचर "जैव शक्ति" का केवल सप्राण जीवों में प्रभाव माना जाता था जो कार्बनिक पदार्थों की विशिष्ट प्रकृति बनाता है। यह धारणा, जो प्रकृति के बारे में अनेक आदर्शवादी विचारों से बनी थी, जैवशक्तिवाद कहलाई (लैटिन में vis vitalis जैव शक्ति)। जैवशक्तिवादियों ने सप्राण प्रकृति की परिघटनाओं में एक प्रमाण ढूंढ़ने का प्रयत्न किया जिसके अनुसार ऐसी नियत रहस्यमयी शक्तियाँ विश्व में विद्यमान हैं जिनका न तो विश्लेषण किया जा सकता है तथा जिनपर भौतिकीय-रासायनिक नियम लागू नहीं होते। जैवशक्तिवादियों की धारणा को सबसे पूर्ण रूप में 19 वीं शताब्दी के पूर्वार्ध के सर्वाधिक प्रामाणिक रसायनज्ञ – स्वीडीश वैज्ञानिक ज० बेरज़ेलियस – ने प्रस्तुत किया। जैवशक्तिवादियों के दृष्टिकोण ने कार्बनिक पदार्थों की प्रकृति के अध्ययन में बाधा उत्पन्न की तथा विज्ञान के विकास के साथ इनका खण्डन हुआ।

सन् 1824 में जर्मन वैज्ञानिक फ० व्हीलर, बेरज़ेलियस के शिष्य, ने सर्वप्रथम ऑक्सैलिक अम्ल HOOC — COOH, जो एक कार्बनिक पदार्थ है तथा उस समय तक केवल वनस्पतियों से ही प्राप्त होता था, अकार्बनिक पदार्थ डाइसायेनोजीन NC — CN को जल के साथ गर्म करके बनाया। 1828 में व्हीलर ने प्राणि उद्गम के पदार्थ का सर्वप्रथम संश्लेषण किया: अकार्बानिक यौगिक अमोनियम सायेनेट NH_4CNO को गर्म करके यूरिया (कार्बामाइड) $(NH_2)_2CO$ प्राप्त किया; इसके पूर्व यह पदार्थ केवल मूत्र से प्राप्त होता था। शीघ्र ही अन्य कार्बनिक पदार्थों का संश्लेषण प्रयोगशालाओं

में किया जाने लगा: 1845 में जर्मनी में ह० कोल्बे ने ऐसिटिक अम्ल का संश्लेषण किया, 1854 में फ्रांस में म० बर्थेलोट ने कृत्रिम रूप से वसा बनाया, 1861 में रूस में अ० बुतलेरोव ने सैकेराइड पदार्थ का संश्लेषण किया, इत्यादि।

आजकल अनेक कार्बनिक यौगिकों का संश्लेषण किया जाता है। इसके अलावा, यह सिद्ध हुआ कि कृत्रिम रूप से अनेक कार्बनिक पदार्थों को प्राप्त करना प्राकृतिक पदार्थों से उन्हें पृथक् करने की तुलना में न केवल अधिक सरल है अपितु अधिक सस्ता भी है। 20 वीं शताब्दी की छठी तथा सातवीं दशकों में रसायन की सबसे बड़ी विजय साधारण प्रोटीनों का संश्लेषण था—हॉर्मोन इंसुलिन और एन्ज़ाइम* राइबोन्यूक्लीस। इससे प्रोटीनों की भी कृत्रिम रूप से प्राप्त करने की सम्भावना सिद्ध हुई—यानी उन पदार्थों को भी जो निस्संदेह सभी जैव प्रक्रियाओं में भाग लेने वाले सर्वाधिक जटिल कार्बनिक पदार्थ हैं; फ० एंगलस के शब्दों में "जीवन प्रोटीन पिंडों के अस्तित्व की एक विधि है।"

कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण के विकास के साथ इन यौगिकों एवं अकार्बनिक यौगिकों के बीच विभेदीकरण नहीं रहा, परन्तु "कार्बनिक यौगिक" नाम रह गया। वर्तमान समय में मिलने वाले अधिकाँश कार्बनिक यौगिक जीवों में प्राप्त ही नहीं होते हैं, अपितु कृत्रिम विधि से बनाये गये हैं।

47. **कार्बनिक यौगिकों के विशेष रूप.** हम पहले ही बता चुके हैं कि आज तक अध्ययन किये गये कार्बन यौगिकों की सँख्या बहुत बड़ी है। यद्यपि प्राकृतिक कार्बनिक पदार्थ नानाविध है, तथापि ये प्रायः तत्वों को छोटी सी सँख्या है बने होते हैं। कार्बन के अतिरिक्त, इनमें लगभग हमेशा हाइड्रोजन, प्रायः ऑक्सीजन तथा नाइट्रोजन, और कभी-कभी सल्फर तथा फास्फोरस होती है। ये तत्त्व कार्बजन कहलाते थे (अर्थात् जो कार्बनिक अणु उत्पन्न करते हैं)।**

कार्बनिक यौगिकों समावयवता की परिघटना (पृ० 152) विशेषकर प्रचलित है। समान गुणात्मक एवं संख्यात्मक संरचना और समान आण्विक द्रव्यमान वाले ऐसे अनेक कार्बनिक यौगिक हैं जिनमें भौतिक गुण एकदम भिन्न तथा रासायनिक गुण प्रायः भिन्न होते हैं। उदाहरणतया, दो भिन्न समावयवी कार्बनिक पदार्थों की संरचना

---

*हार्मोन आन्तस्रावी ग्रन्थियों द्वारा बनाये जाने वाले पदार्थ हैं जो मानव जीव तथा जन्तुओं के सर्वाधिक महत्वपूर्ण जैव प्रकार्यों का नियंत्रण करते हैं (जैसे, इंसुलिन अग्न्याशय की हॉर्मोन है—शर्करा विनिमय का नियंत्रक)। एन्ज़ाइम का वर्णन भाग 1, पृ० 210 पर दिया गया है।

**रसायन के विकास के साथ अनेक अन्य तत्त्वों वाले कार्बनिक पदार्थों का संश्लेषण किया गया। वे यौगिक जिनमें धातु (Li, Na, K, Mg, Zn, Hg, Al, Sn, Pb, आदि) तथा कुछ अधातु (जैसे, Si, As) कार्बन के साथ सीधे सम्बंधित थे, कार्बन-तत्त्व यौगिक कहलाते थे।

C_2H_6O है तथा, अतएव, आण्विक द्रव्यमान 46.07 है। ये है ऐथिल ऐल्कोहॉल – एक द्रव जिसका क्वथनांक 78.4° सें० तथा जो किसी भी अनुपात में जल में मिश्रणीय है, तथा डाइमेथिल ईथर – एक गैस जो वस्तुतः जल में अविलेय है तथा रासायनिक गुणों के आधार पर ऐथिल ऐल्कोहॉल से काफ़ी भिन्न है। (पृ० 153 भी देखिये)।

कार्बनिक पदार्थों की इतनी विस्तृत नानाविधता विशेषकर समवयवता के कारणवश् है। खनिज पदार्थों के विपरीत, कार्बनिक पदार्थ गर्म किये जाने पर अपनी विशिष्टता प्रदर्शित करते हैं। इनका गलनाँक 350-400° सें० से अधिक नहीं होता, हालाँकि अधिकाँश 200-100° सें० से नीचे ही गलित हो जाते हैं। वायु की अनुपस्थिति में गर्म किये जाने पर कार्बनिक पदार्थ काफ़ी अधिक परिवर्तित हो सकते हैं; जिसके फलस्वरूप एकदम भिन्न गुणों वाले नए पदार्थ प्राप्त होते हैं, या (400-600° सें० ताप पर) इनका संपूर्ण वियोजन एवं अंगारण हो सकता है। यदि वायु की ऑक्सीजन या अन्य उपचायकों की उपस्थिति में इन्हें गर्म किया जाये तो कार्बनिक पदार्थ प्रायः अंत तक ज्वलित होते हैं*; इनमें विद्यमान कार्बन तथा हाइड्रोजन पुर्णतया कार्बन डाइऑक्साइड एवं जल में रूपांतरित हो जाते हैं, और नाइट्रोजन प्रायः स्वतंत्र अवस्था में उत्सर्जित हो जाती है।**

कार्बनिक पदार्थों के रासायनिक गुणों को प्रभावित करने वाली इनकी एक महत्वपूर्ण विशेषता इनके अणुओं के परमाणुओं के बीच आबन्धों की प्रकृति है। इन आबन्धों का अधिकाँश भाग अत्यधिक प्रत्यक्ष सहसंयोजी प्रकृति रखता है। इसी कारणवश कार्बनिक पदार्थ मुख्यतः विद्युत्-अनपघट्य होते हैं, विलयनों में आयनित नहीं होते, तथा परस्पर अपेक्षाकृत धीरे-धीरे अभिक्रिया करते हैं। कार्बनिक पदार्थों के बीच अभिक्रिया को पूर्णतया घटने के लिये आवश्यक समय प्रायः घंटों तथा कभी-कभी दिनों में मापा जाता है। इसी कारण से कार्बनिक रसायन में अनेक उत्प्रेरकों का अत्यन्त महत्व होता है।

अंत में, कार्बनिक यौगिकों की विशिष्ट जीवविज्ञानी भूमिका पर एक बार फिर ध्यान देना आवश्यक है। इनमें से अनेक सप्राण जीवों में घटने वाली प्रक्रियाओं के या

---

*उपचायकों के प्रभाव के प्रति तथा उच्चताप के प्रति स्थायीत्व प्रदर्शित करने की विशेषता रखने वाले बहुमूल्य कार्बनिक पदार्थ केवल कृत्रिम रूप से तैयार किये गये हैं। इनमें परफ़्लुओरोकार्बन (परफ्लुओरोपैराफ़ीन या परफ्लुओरोऐलकेन) और फ्लुओरोप्लास्टिक सम्मिलित हैं (पृ० 199)।

**यह कार्बनिक पदार्थों के संख्यात्मक विश्लेषण का आधार है: ज्वलित पदार्थ में कार्बन तथा हाइड्रोजन की मात्रा बनने वाली CO_2 एवं H_2O की मात्रा द्वारा निर्धारित होती है, N_2 का उत्सर्जित आयतन सीधा इसके आयतन से मापा जाता है, और ऑक्सीजन की मात्रा ज्वलित पदार्थ के द्रव्यमान और इसमें विद्यमान अन्य तत्त्वों के द्रव्यमानों के अन्तर द्वारा निश्चित होती है।

तो प्रत्यक्ष वाहक है, या उनमें भाग लेते हैं, या उनके उत्पाद हैं, या फिर ऐन्जाइम हॉर्मोन, विटामिन, इत्यादि की भाँति इन प्रक्रियाओं में जीवविज्ञानी उत्प्रेरक, प्रवर्तक या नियंत्रक की भूमिका निभाते हैं।

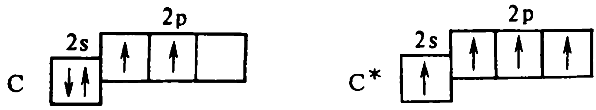
48. **कार्बनिक यौगिकों की रासायनिक संरचना की धारणा.** सन् 1861 में बूतलेरोव द्वारा प्रस्तुत की गई रासायनिक संरचना की धारणा में (दे० भाग 1, विभाग 38) कार्बनिक यौगिकों की रासायनिक प्रकृति, अकार्बनिक यौगिकों से इन्हें पृथक करने वाले गुण तथा इनकी नानाविधता का वर्णन किया जा चुका है।

इस धारणा के अनुसार यौगिकों के गुण उनकी गुणात्मक तथा सँख्यात्मक संरचना, उनकी रासायनिक संरचना, यानी अणु बनाने वाले परमाणुओं के परस्पर जुड़ने का क्रम, तथा उनके परस्पर प्रभाव द्वारा निर्धारित होते हैं। कार्वनिक रसायन की धारणात्मक पृष्ठभूमि का आधार कार्वनिक यौगिकों की संरचना की धारणा है जिसका विकास एवं अनुपूरण परमाणुओं एवं अणुओं के रसायन तथा भौतिकी के क्षेत्रों में न्यूनतम विचारों, विशेषकर अणुओं की व्यौम संरचना, रासायनिक आबन्धों की प्रकृति, तथा परमाणुओं के पारस्परिक प्रभाव की प्रकृति के प्रति विचारों द्वारा हुआ है।*

कार्बनिक यौगिकों की संरचना की आधुनिक धारणा के कुछ आधारभूत नियम निम्न हैं:

1. कार्बनिक यौगिकों की सभी विशेषताएँ सर्वप्रथम कार्बन तत्व के गुणों द्वारा निश्चित होती है।

आवर्त सारणी में कार्बन के स्थान के अनुसार इसके परमाणु के संयोजकता इलेक्ट्रानी स्तर (L कोश) में चार इलेक्ट्रान हैं। यह इलेक्ट्रान देने या आकृष्ट करने की प्रकृति को एकदम प्रत्यक्ष रूप से प्रदर्शित नहीं करता, तथा इसीलिये इसका स्थान धातुओं व अधातुओं के मध्य में है। सहसंयोजी आबन्ध बनाने की प्रत्यक्ष योग्यता इसकी विशेषता है। कार्बन परमाणु के संयोजकता इलेक्ट्रानी स्तर की संरचना निम्न प्रकार व्यक्त की जा सकती है:



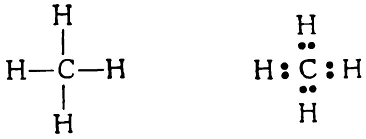
सामान्य अवस्था उत्तेजित अवस्था

---

* परमाणुओं के पारस्परिक प्रभाव के बारे में बूतलेरोव के विचारों का अधिक विवरण में विकास उनके शिष्य व० व० मारकोवनिकोव 1838-1904, जो मास्को विश्वविद्यालय में प्रोफेसर थे, तथा सोवियत संघ व विदेशों में उनके अन्य शिष्यों ने किया। कार्बनिक यौगिकों के आधुनिक रसायन की एक महत्वपूर्ण विषय-वस्तु परमाणुओं के पारस्परिक प्रभाव का अध्ययन है।

उत्तेजित कार्बन परमाणु चार सहसंयोजी आबन्ध बनाने में भाग ले सकता है। अतएव, इसके अधिकाँश यौगिकों में कार्बन की सहसंयोजकता चार के बराबर होती है।

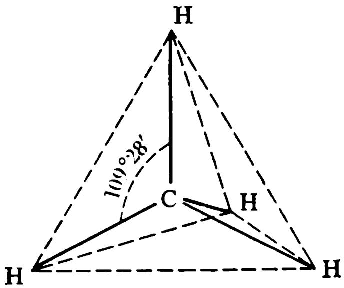
उदाहरणतया, हाइड्रोकार्बन मियेन – सरलतम कार्बनिक यौगिक की संरचना CH_4 है। इसकी संरचना निम्न (a) संरचनात्मक (b) इलेक्ट्रानी बिन्दु सूत्रों द्वारा व्यक्त की जा सकती है:



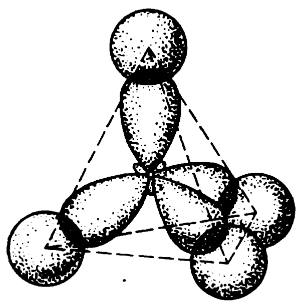
a *б*

इलेक्ट्रानी बिन्दु सुत्र से स्पष्ट है कि मिथेन अणु में कार्बन परमाणु का स्थायी आठ-इलेक्ट्रानी संयोजका कोश (इलेक्ट्रानी अष्टक) है, तथा हाइड्रोजन परमाणुओं का स्थायी दो-इलेक्ट्रानी कोश (इलेक्ट्रानी द्विक) है।

मिथेन में कार्बन के सभी चारों सहसंयोजी आबन्ध (अन्य समान यौगिकों में भी) व्योम में तुल्य एवं सममित हैं। कार्बन परमाणु, जैसा होना चाहिये, चतुष्फलक के



चित्र 16. मियेन अणु का चतुष्फलकीय मॉडल।



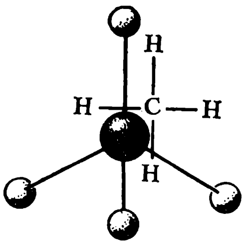
चित्र 17. मियेन अणु में σ आबन्धों का निर्माण।

केन्द्र पर है (नियमित चतुष्फलकीय पिरामिड), और इसके साथ जुड़े हुये चार परमाणु (मिथेन में चार हाइड्रोजन परमाणु) चतुष्फलक के कोणों पर स्थित हैं (चित्र 16)। किसी भी आबन्ध के युगल की दिशाओं के बीच के कोण (कार्बन के संयोजकता कोण) सदृश व समान है: 109°28'।

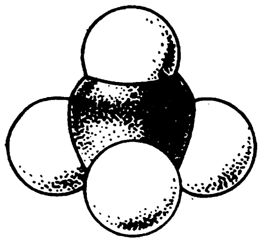
इसका कारण है कि कार्बन परमाणु में, जब यह चार अन्य परमाणुओं के साथ सहसंयोजी आबन्ध बनाता है, sp^3 संकुरण के परिणामस्वरूप एक s तथा तीन p आर्बिटलों से व्योम में सममित रूप में स्थित तथा चतुष्फलक के कोणों की दिशाओं में विस्तरित चार संकुरित sp^3 आर्बिटल बन जाते हैं।

कार्बन के sp^3 संकरित इलेक्ट्रानी अभ्रों का अन्य परमाणु के इलेक्ट्रानी अभ्रों (मिथेन में हाइड्रोजन परमाणु के 1s इलेक्ट्रानों का गोलाकार अभ्र) द्वारा अध्यारोपण से चार चतुष्फलकीय निर्देशित सहसंयोजी σ आबन्ध बन जाते हैं (चित्र 17; भाग 1, विभाग 41 भी दे०)।

मिथेन के अणु की चतुष्फलकीय संरचना स्पष्टता से इसके व्योम मॉडलों – गोलाकार मॉडल (चित्र 18) या खंड माडल (चित्र 19) द्वारा दिखायी गयी है। श्वेत गोले (खंड) हाइड्रोजन परमाणुओं के सूचक है, तो काला गोला कार्बन को सूचित करता है। गोलाकार मॉडल व्योम में परमाणुओं के पारस्परिक क्रम को दर्शाता है, लेकिन खंड मॉडल इसके अतिरिक्त अन्तरापरमाणुक दूरियों के बारे में भी बताता है (परमाण्वीय नाभिकों के बीच की दूरी)।



चित्र 18. मियेन अणु का गोलाकार मॉडल



चित्र 19. मियेन अणु का सखंडीय मॉडल

जैसा कि चित्र 18 में दिखाया गया है, मिथेन के संरचनात्मक सूत्र को आरेखन के समतल पर इसके व्योम मॉडल का प्रक्षेपण माना जा सकता है।

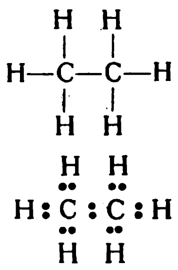
2. कार्बन का विशिष्ट गुण, जो कार्बनिक यौगिकों की नानाविधता का आधार है इसके परमाणुओं की यह योग्यता है कि वे स्थायी सहसंयोजी आबन्धों द्वारा परस्पर युग्मित होकर वस्तुत: असीमित लम्बाई की कार्बन शृंखलाएँ बनाते हैं*:

$$\ldots-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\ldots$$

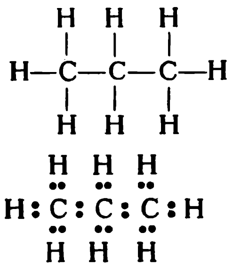
---

*कार्बन के अलावा, समान परमाणुओं की शृंखलाएँ इसके सदृश ग्रुप IV – सिलीकेन द्वारा बनती हैं। लेकिन ये शृंखलाएँ छः से अधिक Si परमाणु नहीं लेती। सल्फर के परमाणुओं की भी लम्बी शृंखलाएँ ज्ञात हैं, परन्तु उनसे बनने वाले यौगिक स्थायी नहीं हैं।

कार्बन परमाणुओं की संयोजकताएँ, जो पारस्परिक आबन्धों में भाग नहीं लेती, अन्य परमाणुओं या ग्रुपों को आकृष्ट करने में प्रयुक्त हो जाती हैं (हाइड्रोकार्बनों में हाइड्रोजन को आकृष्ट करने में), उदाहरणतया, हाइड्रोकार्बन ईथेन (C_2H_6) तथा प्रोपेन (C_3H_8) में शृँखलाएँ क्रमशः दो व तीन कार्बन परमाणुओं से बनी हैं। इनकी संरचना निम्न संरचनात्मक तथा इलेक्ट्रानी बिंदु सूत्रों द्वारा व्यक्त की गई है:



ईथेन



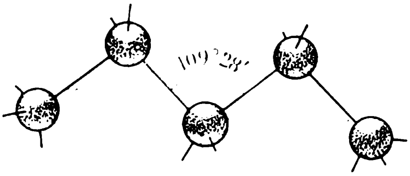
प्रोपेन

ऐसे यौगिक ज्ञात हैं जिनमें शृँखलाएँ सैंकड़ों से भी अधिक कार्बन परमाणुओं से बनी हैं।

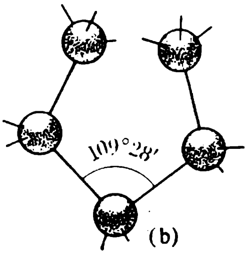
एक कार्बन परमाणु द्वारा कार्बन शृँखला की वृद्धि संरचना में एक CH_2 ग्रुप की वृद्धि कर देती है। ऐसे सँख्यात्मक परिवर्तन के फलस्वरूप कुछ अन्य गुणों वाला नया यौगिक प्राप्त होता है, अर्थात जो आरम्भिक यौगिक से गुणात्मक रूप में विभिन्न होता है; यौगिकों की सामान्य प्रकृति अपरिवर्तित रहती है। उदाहरणतया, हाइड्रोकार्बन मिथेन (CH_4), ईथेन (C_2H_6), प्रोपेन (C_3H_8) के अतिरिक्त बूटेन (C_4H_{10}), पेन्टेन (C_5H_{12}), इत्यादि भी होती हैं। अंत:, कार्बनिक पदार्थों की विस्तृत विभिन्नता में हम एक प्रकार के यौगिकों की श्रेणी पृथक कर सकते हैं जिसमें प्रत्येक आगामी सदस्य अपने पूर्व स्थित सदस्य से एक CH_2 ग्रुप द्वारा भिन्न हो। ऐसी श्रेणियाँ समरचनात्मक, उनके सदस्य पारस्परिक तौर पर समजातीय तथा ऐसी श्रेणियों के अस्तित्व को समजातीयता की परिघटना कहते हैं।

अतएव, हाइड्रोकार्बन मिथेन, ईथेन, प्रोपेन, इत्यादि संतृप्त हाइड्रोकार्बनों की श्रेणी या इसके प्रथम सदस्य के नाम के आधार पर—मिथेन श्रेणी-नामक समान श्रेणी के समजातीय हैं।

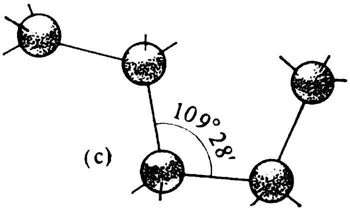
चुँकि कार्बन आबन्धों की दिशा चतुष्फलकीय होती है, तो शृँखला बनाने वाले कार्बन परमाणु सरल रेखा में नहीं अपितु टेढ़ी-मेढ़ी रेखा पर स्थित होते हैं, तथा चूंकि परमाणु आबन्ध के अक्ष के चारो ओर घूर्णन कर सकते हैं, तो शृँखला के विभिन्न स्वरूप हो सकते हैं:



(a)

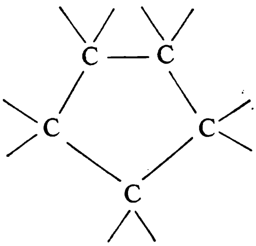


(b)

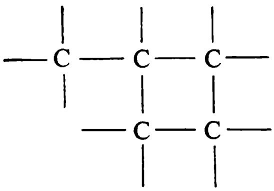


(c)

ऐसी श्रृँखला संरचना सीमान्त (b) तथा कार्बन के अन्य असंलग्न परमाणुओं (c) का एक दूसरे के समीप आना सम्भव कर देती है। इन परमाणुओं के बीच आबन्ध बनने के फलस्वरूप कार्बन श्रृँखलाएँ छल्लों में बंद हो जाती है, जैसे :



(b)



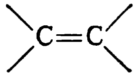
(c)

किसी अणु में कार्बन परमाणुओं की समान सँख्या होने पर भी यौगिक न केवल कार्बन परमाणुओं की खुली श्रृँखला वाले हो सकते हैं, बल्कि छल्ले वाले अणुओं से भी बने हो सकते हैं (चक्रीय यौगिक)। अतः, यह स्थिति भी कार्बनिक यौगिकों की विभिन्नता का कारण है।

3. कार्बन परमाणुओं के बीच युग्मित इलेक्ट्रानों के एक युगल द्वारा बने सहसंयोजी आबन्ध एकल आबन्ध कहलाते हैं।

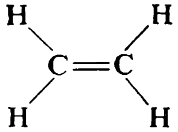
कार्बन परमाणुओं के बीच आबन्ध एक के स्थान पर इलेक्ट्रानों के दो या तीन युग्मित युगलों सें भी बन सकते हैं। इसके परिणामस्वरूप अनेक दो या तीन – आबन्धों वाली श्रृँखलाएँ प्राप्त होती हैं। इन आबन्धों को निम्न प्रकार व्यक्त किया जा

सकता है :

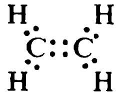


—C≡C—

अनेक आबन्धों वाले सरलतम यौगिक हाइड्रोकार्बन एथिलीन (दो आबन्धों वाले) तथा एसिटिलीन (तीन आबन्धों वाले) हैं :



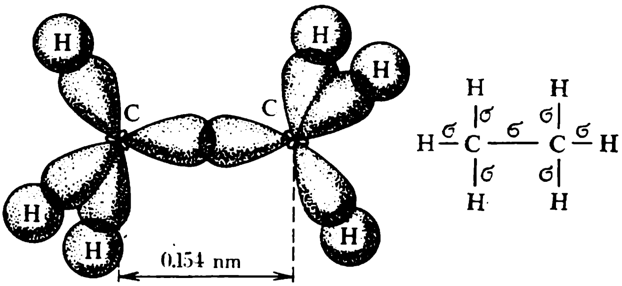
H—C≡C—H



H∶C⋮⋮C∶H

एथिलीन ऐसिटिलीन

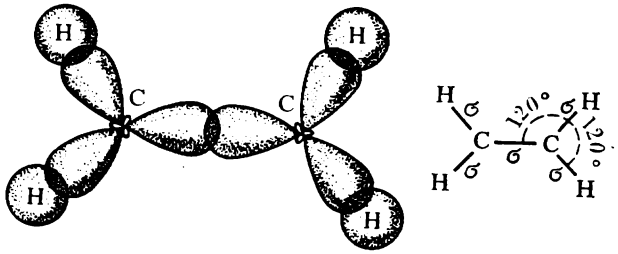
अनेक आबन्धों वाले हाइड्रोकार्बन असंतृप्त कहलाते हैं। एथिलीन एवं एसिटिलीन दो समजातीय श्रेणियों – एथिलीन हाइड्रोकार्बन और एसिटिलीन हाइड्रोकार्बन – के प्रथम प्रतिनिधी हैं।



चित्र 20. ईथेन अणु में σ आबन्धों का निर्माण

एकल सहसंयोजी आबन्ध C—C (या C:C), जो परमाणुओं के केन्द्रों को जोड़ने वाली रेखा के संलग्न (आबन्ध अक्ष के संलग्न), जैसा कि ईथेन (चित्र 20) में है, दो sp^3-संकरण इलेक्ट्रानी अभ्रों के अध्यारोपण से बनता है, एक σ-आबन्ध है (दे० भाग 1, पृ० 153) । C—H आबन्ध भी σ-आबन्ध हैं – ये आबन्ध अक्ष के संलग्न C परमाणु के sp^3-संकरण अभ्र तथा H परमाणु के 1s-इलेक्ट्रान के गोलाकार अभ्र के अध्यारोपण से बनते हैं।

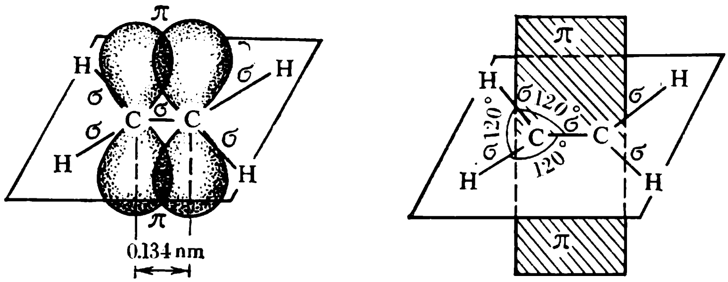
बहु कार्बन कार्बनिक आबन्धों की प्रकृति कुछ-कुछ भिन्न होती हैं। उदाहरणतया, ऐथिलीन अणु में द्विक सहसंयोजी आबन्ध C=C (या C : : C) बनने पर प्रत्येक कार्बन परमाणु में एक s-आर्बिटल तथा केवल दो p-आर्बिटल संकरण में भाग लेते हैं (sp^2-संकरण), प्रत्येक कार्बन परमाणु का एक p-आर्बिटल संकरित नहीं होता है। इसके परिणामस्वरूप, तीन sp^2-संकरण इलेक्ट्रानी अभ्र बनते हैं जो तीन σ-आबन्धों



चित्र 21. एथिलीन अणु में σ आबन्धों का निर्माण

के निर्माण में भाग लेते हैं। कुल मिलाकर, ऐथिलीन अणु में पाँच σ आबन्ध होते हैं (चार C—H, तथा एक C—C)। ये सभी एक ही समतल में परस्पर 120° कोण पर स्थित है (चित्र 21)।

अतः, C—C आबन्ध में एक इलेक्ट्रानी युगल σ आबन्ध बनाता है, और दूसरा आबन्ध संकुरण में भाग न लेने वाले p इलेक्ट्रानों द्वारा बनता है; इनके अभ्र डम्बेलों

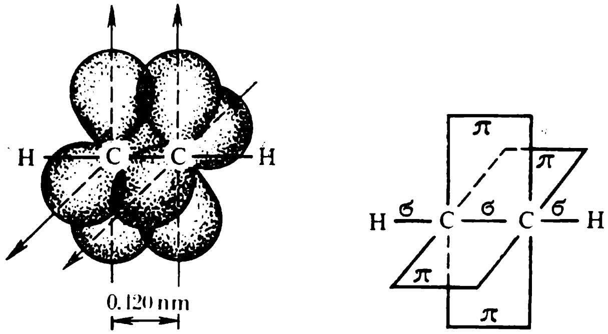


चित्र 22. एथिलीन अणु में π आबन्ध का निर्माण

की आकृति बनाये रखते हैं, σ आबन्धों की क्रम-व्यवस्था के समतल पर समकोण बनाये स्थित रहते हैं, तथा इस समतल के ऊपर व नीचे अध्यारोपण करते हैं (चित्र 22) और π-आबन्ध बनाते हैं (दे० भाग 1, पृ० 154)। अतएव, C=C द्विक आबन्ध एक σ तथा एक π-आबन्ध का संयोजन है।

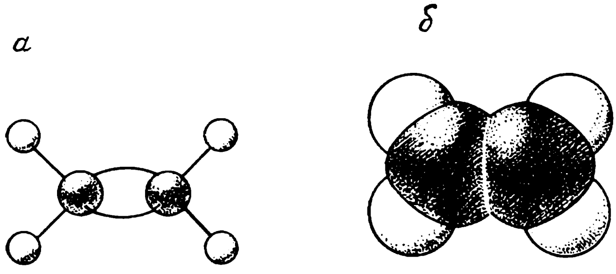
त्रिक आबन्ध C≡C (या C⋮⋮C) एक σ-आबन्ध और दो π-आबन्धों का संयोजन है। उदाहरणतया, एसिटिलीन अणु की संरचना में, प्रत्येक कार्बन परमाणु में एक

s-ग्रार्बिटल तथा केवल एक p-ग्रार्बिटल संकुरण (sp-संकरण) में भाग लेते हैं। इसके परिणामस्वरूप, दो σ-ग्राबन्धों के निर्माण में भाग लेने वाले दो sp-संकरण इलेक्ट्रानी ग्रभ्र बनते हैं। प्रत्येक कार्बन परमाणुग्रों के दो π-इलेक्ट्रानों के ग्रभ्रों का



चित्र 23. ऐसिटिलीन ग्रणु में π ग्राबन्धों का निर्माण

संकुरण नहीं होता है; ये ग्रपनी ग्राकृति बनाये रखते हैं तथा दो π-ग्राबन्धों के निर्माण में भाग लेते हैं। ग्रतएव, ऐसिटिलीन में कुल तीन σ-ग्राबन्ध (एक C—C तथा दो C—H जो एक सरल रेखा पर निर्दिष्ट होते हैं) ग्रौर दो π-ग्राबन्ध होते हैं जो दो पारस्परिक लम्ब बनाते हुये समतलों पर निर्दिष्ट होते हैं (चित्र 23)।

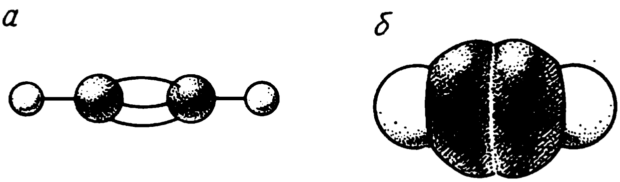


चित्र 24. ऐथिलीन ग्रणु के मॉडल: a– गोलाकार; b– सखंडीय

बहु (यानी द्विक तथा त्रिक) ग्राबन्ध शीघ्रता से ग्रभिक्रिया के समय एकल ग्राबन्धों में रूपांतरित हो जाते हैं; त्रिक ग्राबन्ध सर्वप्रथम द्विक ग्राबन्ध में रूपांतरित हो जाता है तथा ग्रन्तिम एकल ग्राबन्ध में रूपांतरित हो जाता है। यह इनकी उच्च ग्रपक्रान्तिकता के कारण होता है तथा उस समय घटता है जब बहुग्राबन्धों वाले कार्बन परमाणुग्रों के युगल में परमाणु जोड़े जाते हैं।

बहु आबन्धों का एकल आबंधों में परिवर्तन का कारण यह तथ्य है कि π-आबन्धों मे प्राय: σ-आबन्धों की तुलना में कम बल एवं, अतएव, अधिक अस्थिरता होती है। जब π-आबन्ध बनते हैं, तो आबन्धी अक्ष के संलग्न इलेक्ट्रानी अभ्रों के अध्यारोपण (अर्थात्, संकरित s इलेक्ट्रान अभ्र, या p इलेक्ट्रान अभ्र जो आबन्ध अक्ष पर निर्दिष्ट हो)। की तुलना में समानांतर अक्षों वाले p इलेक्ट्रानी अभ्रों का अध्यारोपण काफ़ी कम होता है।

एकल आबन्धों की अपेक्षा बहु आबन्ध अधिक दृढ़ होते हैं। उदाहरणतया, $C \equiv C$ आबन्ध का बल 535 कि० जू०/मोल० है, $C=C$ आबन्ध 423 कि० जू०/मोल,० और $C-C$ आबन्ध का बल केवल 264 कि० जू०/मोल० है।



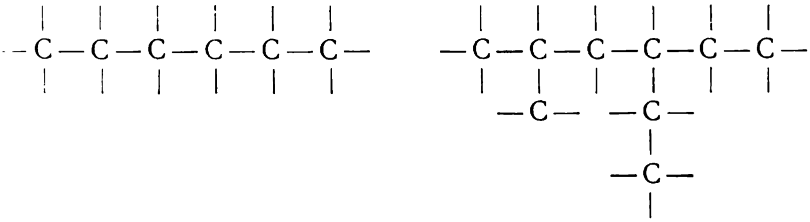
चित्र 25. एसिटिलीन अणु के मॉडल: a–गोलाकार; b–सखंडीय

इससे यह निष्कर्ष निकलता है कि सूत्रों में $C \equiv C$ आबन्ध में तीन में से दो रेखा, तथा $C=C$ आबन्ध में दो में से एक रेखा $C-C$ एकल आबन्ध की तुलना में कम बल सूचित करती है।

चित्र 24 तथा 25 द्विक (ऐथिलीन) और त्रिक (ऐसिटिलीन) आबन्धों वाले यौगिकों के गोलाकार तथा व्यौम मॉडल दर्शित करते हैं।

4. संरचना की धारणा ने कार्बनिक यौगिकों के समावयवता की अनेक स्थितियों को समझाया।

कार्बन परमाणुओं की शृँखलाओं की शाखाएँ हो भी सकती हैं तथा ये शाखारहित भी हो सकती हैं:

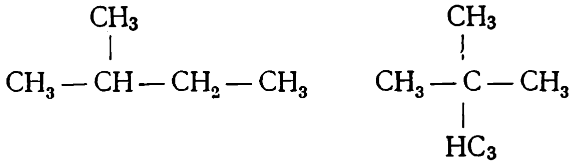


उदाहरणतया, C_5H_{12} संरचना तीन संतृप्त हाइड्रोकार्बनों (पेन्टेन) के सदृश हैं जिनकी शृँखला संरचनाएँ विभिन्न हैं–एक शाखारहित (सामान्य संरचना) तथा

दो शाखायुक्त (आइसो संरचना):

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

पेनटेन

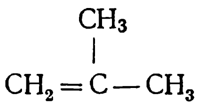


आइसोपेनटेन

C_4H_8 संरचना तीन असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों (ब्यूटिलेन) के सदृश है–दो सामान्य संरचना लेकिन द्विक आबन्ध की स्थिति के प्रति समावयवी है, और एक की आइसो संरचना है:

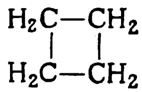
$$CH_2=CH-CH_2-CH_3 \qquad CH_3-CH=CH-CH_3$$

ब्यूटिलेन

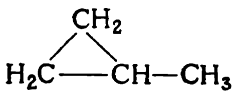


आइसोब्यूटिलेन

C_4H_8 की संरचना वाले तथा छल्लों के आकार के आधार पर परस्पर समावयवी दो चक्रित हाइड्रोकार्बन ऊपरि वर्णित ऐल्केनों के आइसोमर हैं। ये हैं:



साइक्लोब्यूटेन



मेथिल साइक्लोप्रोपेन

समान संरचना होने पर भी यौगिकों की आकृति भिन्न हो सकती है जिसका कारण है कार्बन शृंखला में कार्बन के परमाणुओं के अतिरिक्त अन्य परमाणुओं को विभिन्न स्थिति, उदाहरणतया:

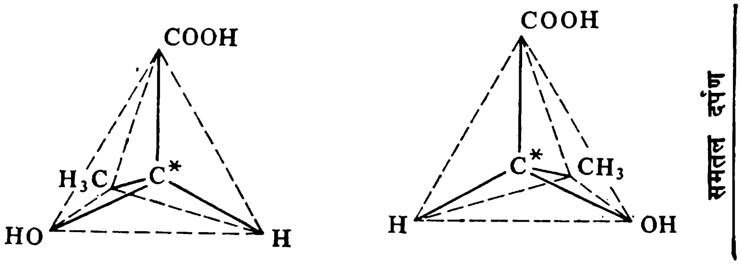


प्रोपिल ब्रोमाइड के आइसोमर

$$CH_3-CH_2-OH \qquad CH_3-O-CH_3$$

एथिल ऐल्कोहल — डाइमेथिल ईथर

समावयवता का कारण केवल परमाणुओं के युग्मन का विभिन्न क्रम ही नहीं है। आकाशीय समावयवता या स्टेरियोआइसोमेरिज़्म विभिन्न प्रकार के होते हैं, जिनमें संयोजन तथा परमाणुओं के युग्मन का क्रम समान होता है, प्रासंगिक आइसोमर (स्टेरियो आइसोमर) आकाश में परमाणुओं की (या परमाणुओं के ग्रुपों की) क्रम-व्यवस्था के आधार पर भिन्न होते हैं।



चित्र 26. लैक्टिक अम्ल ऐनैंटिओमरों के अणुओं के चतुष्फलकीय मॉडल

उदाहरणतया, यदि किसी यौगिक में कार्बन परमाणु चार विभिन्न परमाणुओं या परमाणुओं के ग्रुप (एक असममित परमाणु*) के साथ युग्मित हो, तो ऐसे यौगिक के दो स्टेरियोआइसोमेरिक रूप सम्भव हैं। चित्र 26 में लैक्टिक अम्ल के दो चतुष्फल-

$$CH_3-\overset{*}{C}H-COOH$$
$$\quad\;\; |$$
$$\quad\; OH$$

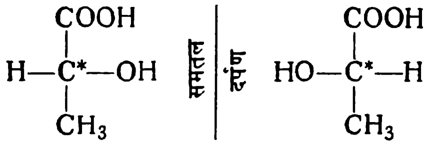
कीय मॉडल दिखाये गये हैं जिनमें असममित कार्बन परमाणु (सूत्र में तारे द्वारा चित्रित) चतुष्फलक के केन्द्र में स्थित है। यह एकदम स्पष्ट है कि इन मॉडलों को व्योम में अध्यारोपित नहीं किया जा सकता: ये दर्पण बिम्ब हैं तथा दो भिन्न पदार्थों के अणुओं की व्योम आकृतियों को दर्शाते हैं जो (लैक्टिक अम्लों के निम्न उदाहरणों में) कुछ निश्चित भौतिक तथा मुख्यतः जीवविज्ञानी गुणों के आधार पर भिन्न हैं। ऐसी समवयवता को दर्पण स्टेरियों आइसोमेरिज़्म, तथा क्रमशः आइसोमेर एनैन्टियोमेर** कहलाते हैं।

---

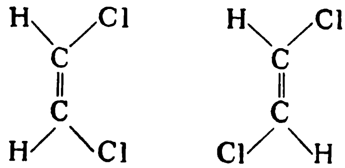
*ऐसे परमाणु की उपस्थिति से अणुओं की असममिती उत्पन्न होती है। यह विदित ही है कि चित्र 26 में दोनों मॉडल असममित हैं—इन दोनों में से सममिती का समतल नहीं खींचा नहीं खींचा जा सकता।

**असममित परमाणुओं वाले स्टेरियोआइसोमर, ऐनैन्टियोमेर सहित, के प्रकाशीय गुण, अर्थात् इनमें से ध्रुवण प्रकाश गुज़ारने पर इनके प्रभाव, भिन्न होते हैं। इसीलिये इन्हें आशीय आइसोमर भी कहते हैं (कार्बनिक रसायन की पाठ्य-पुस्तक देखिये)।

एंनैन्टिमेरों की व्यौम संरचना में भिन्नता संरचनात्मक सूत्रों द्वारा भी व्यक्त की जा सकती है जिनमें असममित परमाणु के साथ परमाणुओं ग्रुपों की विभिन्न क्रम-व्यवस्था दिखाई गई है। उदाहरणतया, चित्र 26 में दिखाई गये लैक्टिक अम्ल के एनैन्टियोमेरो के लिये हम निम्न सूत्र प्रस्तुत करते हैं :



हम पहले ही बता चुके हैं कि द्विक आबन्ध द्वारा युग्मित कार्बन के परमाणु उसी समतल में स्थित होते हैं जिसमें उन्हें अन्य परमाणुओं के साथ युग्मित करने वाले चार आबन्ध स्थित होते हैं। इन आबन्धों की दिशाओं के बीच कोण लगभग समान ही होते हैं (दे० चित्र 22)। जब द्विक आबन्ध वाले प्रत्येक कार्बन परमाणु के साथ विभिन्न परमाणु या परमाणुओं के ग्रुप युग्मित होते हैं, तो ज्यामितीय स्टेरियोआइसो-मेरिज़्म या सिस-ट्रॉन्स-आइसोमेरिज़्म का बनना सम्भव हो जाता है। इसका एक उदाहरण डाइक्लोऐथिलीन CHCl-CHCl का व्यौम ज्यामितीय आइसोमेर है :

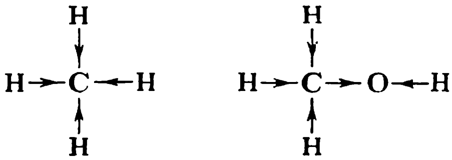


सिस – डाइक्लोरोएथिलीन (क्वथनांक 60° सें.) ट्रान्स – डाइक्लोरोएथिलीन (क्वथनांक 48° सें.)

एक आइसोमेर के अणुओं में क्लोरीन के परमाणु द्विक आबन्ध के उसी पक्ष में हैं, तथा अन्य आइसोमेर के अणुओं में विपरीत पक्ष में स्थित हैं। प्रथम आकृति सिस-कहलाती है, तथा अन्तिम ट्रॉन्स-आकृति कहलाती है। भौतिक तथा रासयनिक गुणों के आधार पर ज्यामितीय आइसोमेर परस्पर भिन्न होते हैं। इनका अस्तित्व इसलिये बना रहता है कि द्विक आबन्ध के कारण इसके द्वारा युग्मित परमाणु आबन्ध अक्ष के चारों ओर स्वतंत्र ध्रुवण नहीं कर सकते (ऐसे ध्रुवण के लिये π आबन्ध का टूटना आवश्यक है, दे० चित्र 22)।

5. कार्बनिक पदार्थों के अणुओं में पारस्परिक प्रभाव सर्वप्रथम एक दूसरे के साथ प्रत्यक्ष रूप से आबेधित परमाणु प्रदर्शित करते हैं। इस स्थिति में, यह प्रभाव इनके बीच रासायनिक आबन्ध की प्रकृति, इनकी वैद्युत्-ऋणात्मकताओं में अंतर की मात्रा, और, अंत में, आबन्ध की ध्रुवणा द्वारा निर्धारित होता है।

उदाहरणतया, यदि हम सारांश सूत्र द्वारा इसे आँके, तो देखेंगे कि मिथेन अणु (CH_4) में तथा मेथिल ऐल्कोहल अणु (CH_4O) में सभी चारों हाइड्रोजन परमाणुओं के समान गुण हैं। लेकिन नीचे हम देखेंगे कि मेथिल ऐल्कोहल में एक हाइड्रोजन परमाणु क्षारीय धातु द्वारा प्रतिस्थापित हो सकता है, जबकि मिथेन में हाइड्रोजन परमाणु ऐसी विशेषता नहीं दर्शाते। इस का कारण यह है कि ऐल्कोहल में हाइड्रोजन परमाणु कार्बन के साथ नहीं अपितु ऑक्सीजन के साथ प्रत्यक्ष रूप से जुड़ा है:



मिथेन   मेथिल ऐल्कोहल

ऊपर दिये गये संरचनात्मक सूत्रों में आबन्ध रेखाओं पर बनाये गये तीर के चिन्ह परमाणुओं की भिन्न ऋणात्मकता के कारण सहसंयोजी आबन्ध बनाने वाले इलेक्ट्रानी युगलों के विस्थापन को सप्रतिबन्ध रूप से दिखाते हैं। मिथेन में $H \rightarrow C$ आबन्ध में ऐसा विस्थापन इतना महत्वपूर्ण नहीं है क्योंकि कार्बन की वैद्युत ऋणात्मकता (2.5) हाइड्रोजन की वैद्युत-ऋणात्मकता से केवल मामूली-सी अधिक है (दे० तालिका 6, भाग 1, पृ० 143)। इसके अतिरिक्त, मिथेन अणु सममित होता है। हालाँकि, ऐल्कोहल अणु में $O \leftarrow H$ आबन्ध काफ़ी अधिक ध्रुवित है, क्योंकि ऑक्सीजन (इसकी वैद्युत्-ऋणात्मकता 3.5 है) इलेक्ट्रानी युगल को काफ़ी अधिक सीमा तक आकृष्ट कर लेती है। इसी कारणवश्, ऑक्सीजन के साथ आबंधित हाइड्रोजन की गतिशीलता काफ़ी अधिक हो जाती है, अर्थात् प्रोटोन के स्वरूप में अधिक शीघ्रता से पृथक हो जाती है।

एक दूसरे के साथ अप्रत्यक्ष रूप से युग्मित परमाणुओं का पारस्परिक प्रभाव कार्बनिक अणुओं के लिये महत्व रखता है। उदाहरणतया, मेथिल ऐल्कोहल में ऑक्सीजन के प्रभाव से न केवल ऑक्सीजन के साथ आबंधित हाइड्रोजन परमाणु की अपक्रांतिकता बढ़ जाती है, अपितु उस हाइड्रोजन परमाणु की अपक्रान्तिकता भी बढ़ जाती है जो ऑक्सीजन के साथ प्रत्यक्ष रूप से आबंधित नहीं होता है, बल्कि कार्बन परमाणु के साथ आबंधित होता है। अतएव, मेथिल ऐल्कोहल शीघ्रता से उपचयित हो जाती है, जबकि मिथेन उपचायकों की प्रक्रिया के प्रति अपेक्षाकृत स्थायी है। यह इस कारणवश् होता है कि हाइड्रोक्सिल ग्रुप की ऑक्सीजन $\overset{\delta+}{C} \rightarrow \overset{\delta-}{O}$ आबन्ध में इलेक्ट्रानी युगल को काफ़ी आकृष्ट करके कम वैद्युत्-ऋणात्मकता वाले कार्बन के साथ जोड़ देती

है। इसके परिणामस्वरूप, कार्बन परमाणु कम भावी आवेश (दे० भाग 1, पृ० 144) अधिक धनात्मक हो जाता है। इससे मेथिल ऐल्कोहल के H—>C आबन्ध में भी, मिथेन अणु के समान आबन्ध की तुलना में, इलेक्ट्रानी युगलों का अतिरिक्त विस्थापन हो जाता है। उपचायकों के प्रभाव से कार्बन परमाणु, जिसके साथ OH ग्रुप आबंधित होता है, के साथ आबंधित हाइड्रोजन परमाणु हाइड्रोकार्बनों की स्थिति की अपेक्षा अधिक शीघ्रता से स्वयं को पृथक कर लेते हैं और ऑक्सीजन के साथ जुड़कर जल बनाते हैं। OH ग्रुप के साथ आबंधित कार्बन परमाणु का और अधिक उपचयन हो जाता है (पृ० 180)।

उन परमाणुओं का पारस्परिक प्रभाव जो एक दूसरे के साथ प्रत्यक्ष रूप से आबंधित नहीं हैं, कार्बन परमाणुओं की शृंखला के द्वारा काफ़ी दूरी तक प्रेषित किया जा सकता है, जिसका कारण इसके परमाणुओं या परमाणुक ग्रुपों की विभिन्न विद्युत्-ऋणात्मकताओं द्वारा सम्पूर्ण अणु में इलेक्ट्रानी अभ्र घनत्व का विस्थापन है। समीप स्थित परमाणुओं के इलेक्ट्रानी अभ्रों के अध्यारोपण के फलस्वरूप अणु के चारों ओर के व्योम के माध्यम से भी पारस्परिक प्रभाव प्रेषित किया जा सकता है।

49. **कार्बनिक यौगिकों का वर्गीकरण**. कार्बनिक शृँखलाओं की संरचना के अनुसार कार्बनिक यौगिकों को निम्न तीन श्रेणियों में विभाजित किया गया है।

कार्बन परमाणुओं की खुली शृंखला वाले यौगिक, जिन्हें अचक्रित या ऐलिफैटिक यौगिक अथवा वसा श्रेणी* के यौगिक भी कहते हैं।

कार्बन परमाणुओं के बीच आबंधों की प्रकृति के आधार पर ये यौगिक संतृप्त यौगिकों, जिनके अणुओं में केवल एकल आबन्ध होता है, और असंतृप्त यौगिकों, जिनके अणुओं में कार्बन परमाणुओं के बीच बहु (द्विक या त्रिक) आबंध होता है, में विभाजित किये गये हैं। कार्बन परमाणुओं की बंद शृँखला वाले यौगिक, या कार्बोचक्रित यौगिक अपने क्रम में ये यौगिक निम्न यौगिकों में विभाजित किये गये हैं:

(अ) ऐरोमैटिक श्रेणी के यौगिक। इनकी विशेषता इनके अणुओं में छः कार्बन परमाणुओं की विशेष चक्रित क्रम--व्यवस्था – बेंज़ीन रिंग की विद्यमानता है। यह रिंग कार्बन परमाणुओं के बीच आबन्धों की प्रकृति द्वारा निश्चित होता है और यह विशेष रासायनिक गुण – ऐरोमैटिक गुण – उन यौगिकों को प्रदान करता है जिनमें यह उपस्थित होता है। (पृ० 169, 172)।

(ब) ऐलिसाइक्लिक यौगिक – यह सभी शेष कार्बोसाइक्लिक यौगिकों का नाम है। ये रिंग में कार्बन परमाणुओं की सँख्या द्वारा निश्चित होते हैं, तथा परमाणुओं

---

*अन्तिम नाम के पीछे इतिहास है: खुली दीर्घ कार्बन शृँखला वाले प्रथम यौगिक, जिनका अध्ययन किया गया, वसा में विद्यमान अम्ल थे।

के बीच आबन्धों की प्रकृति पर निभर करते हुये संतृप्त और असतृप्त में विभाजित किये गये हैं।

विषमचक्रीय यौगिक. इन यौगिकों के अणुओं में स्थित रिंगों में विषमपरमाणु होते हैं, यानी कार्बन परमाणुओं के अतिरिक्त अन्य तत्त्वों के परमाणु (ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, सल्फर, इत्यादि) भी होते हैं।

ऊपर बतायी गई प्रत्येक श्रेणियों के यौगिकों का कक्षाओं में प्रविभाजन किया गया है।

अचक्रित तथा कार्बोचक्रित श्रेणियों में सरलतम यौगिक हाइड्रोकार्बन हैं जो केवल कार्बन एवं हाइड्रोजन से बने हुये होते हैं। इन श्रेणियों के शेष सभी यौगिक हाइड्रोकार्बन व्युत्पन्न माने गये हैं जो हाइड्रोकार्बन अणुओं में एक, दो या कई हाइड्रोजन परमाणुओं के अन्य परमाणुओं या परमाणु ग्रुपों द्वारा प्रतिस्थापन से बनते हैं।*

अणुओं से एक, दो या कई हाइड्रोजन परमाणुओं के पृथक् होने से बनने वाले हाइड्रोकार्बन के अवशेष हाइड्रोकार्बन मूलक कहलाते हैं। एक संयोजी को R— द्वारा सूचित करते हैं; द्विसंयोजी को —R— (अथवा R<) द्वारा; और त्रिसंयोजी को —R< द्वारा सूचित करते हैं।

मूल हाइड्रोकार्बन में हाइड्रोजन को प्रतिस्थापित करने वाले परमाणु या परमाणुओं के ग्रुप प्रकार्य या विशिष्ट** ग्रुप बनाते हैं, जो हाइड्रोकार्बन व्युत्पन्नों की समान कक्षा वाले पदार्थों को सामान्य रासायनिक गुण प्रदान करते हैं। कार्बनिक यौगिकों की कुछ कक्षाओं के सामान्य सूत्र तथा नाम नीचे दिये गये हैं (प्रकार्य ग्रुपों के सूत्र तथा नाम कोष्ठकों में दिये गये हैं)।

हाइड्रोकार्बनों के हैलोजन व्युत्पन्न:

R—F	R—Cl	R—Br	R—I
फ्लुओरोव्युत्पन्न	क्लोरोव्युत्पन्न	ब्रोमोव्युत्पन्न	आयोव्युत्पन्न

ऑक्सीजनयुक्त यौगिक

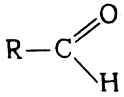
R—OH	R—O—R या R—O—R
ऐल्कोहॉल तथा फेनाल	ईथर

(—OH ऐल्कोहॉल या फेनॉलीक हाइड्रोक्सिल ग्रुप है)

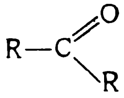
---

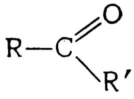
* विषमचक्रित यौगिकों की श्रेणियों के वर्गीकरण का आधार विषमचक्रित समूहन लिये गये हैं—जो पाँच सदस्यों; छः सदस्यों, इत्यादि से बने हैं तथा जिनमें नाइट्रोजन, ऑक्सीजन, सल्फर या अन्य विमपरमाणु होते हैं।

** शुद्ध तथा अनुप्रयुक्त रसायत का अन्तर्राष्ट्रीय संगठनद्वारा निर्धारित कार्बनिक यौगिकों के क्रमागत नामतंत्रों में पारिभाषित शब्द विशिष्ट ग्रुप सम्मिलित है।

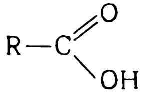


ऐलडेहाइड



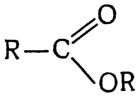


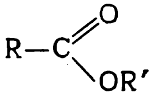
कीटोन



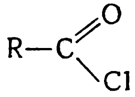
कार्बोक्सिलिक अम्ल

($>C=O$ – कार्बोनिल ग्रुप है) ($-COOH$ – कार्बोक्सिल ग्रुप है)

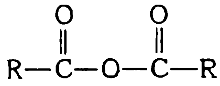




एस्टर



अम्लीय क्लोराइड



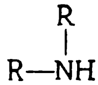
अम्लीय एनहाइड्राइड

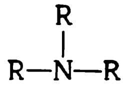
नाइट्रोजन-युक्त यौगिक :

$R—NO_2$

($—NO_2$— नाइट्रोग्रुप)

$R—NH_2$





($—NH_2$, $>NH$, $—N<$ — (अमीनो ग्रुप है))

सल्फर-युक्त यौगिक :

$R—SH$
थायोऐल्कोहाल तथा
थायोफिनॉल
($—SH$— एक सल्फहाइड्रिल
या मरकेप्टो ग्रुप है)

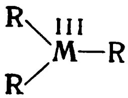
$R—S—H$
थायोईथर या
सल्फाइड

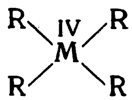
$R—SO_2OH$
सल्फोनिक अम्ल
($—SO_2OH$ एक सल्फो ग्रुप है)

आर्गेनोतात्त्विक यौगिक :

(अ) आर्गेनोधात्विक यौगिक :

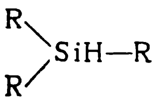
$R—\overset{I}{M}$ $R—\overset{II}{M}—R$

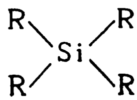




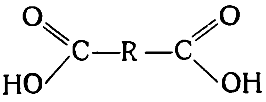
(ब) आर्गेनोसिलिकन यौगिक

$R—SiH_3$ $R—SiH_2—R$

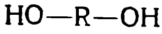




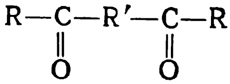
पुनघटनीय समान प्रकार्यिक ग्रुपों वाले यौगिक भी सम्भव हैं:



द्विक्षारीय अम्ल



द्विपरमाणुक

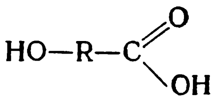


द्विकटोन

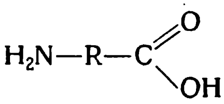
कई कार्बनिक यौगिकों में दो या अधिक विभिन्न प्रकार्यिक ग्रुप (बहुप्रकार्यिक यौगिक) होते हैं। जैसे,



ऐमीनो ऐल्कोल्हल



आक्सी अम्ल (ऐल्कोहल अम्ल)



ऐमीनो अम्ल

विभिन्न प्रकार्य ग्रुपों वाले यौगिकों की द्विविध प्रकृति होती है। उदाहरणतया, ऐमीनो अम्ल दोनों ऐमीन तथा अम्लों के गुण प्रदर्शित करते हैं, परन्तु प्रकार्य ग्रुपों के पारस्परिक प्रभाव के कारण दोनों ही गुण कुछ-कुछ परिवर्तित हो जाते हैं।

कार्बनिक पदार्थों की कक्षाएँ काफ़ी विभिन्न हैं। नीचे हम केवल सर्वाधिक महत्वपूर्ण कक्षाओं का अध्ययन करेंगे।

50. संतृप्तहाइड्रोकार्बन (ऐल्केन)*. इस कक्षा का सरलतम प्रतिनिधी मिथेन CH_4 है। यह रंगहीन, गंधहीन तथा जल में लगभग अविलेय हल्की दाह्य गैस है। इसका क्वथनांक $-161.5°$ सें० तथा हिमांक $-182.5°$ सें० है।

मिथेन प्रकृति में काफ़ी मिलती है। यह प्राकृतिक गैस भंडारों का मुख्य घटक है (97% तक, इसकी काफी अधिक मात्रा केसन शीर्ष गैस (पैट्रोलियम के निष्कर्षण के समय उत्सर्जित होने वाली गैस), तथा कोक गैस में होती है। यह दलदल, तालाबों तथा जल के खड़े पिंडों के तलों से प्राप्त होती है, जहाँ यह वायु की अनुपस्थिति में वनस्पति अवशेषों के वियोजन के फलस्वरूप बनती है; इसका उद्गम नाम दलदल गैस है। अंत में मिथेन कोयला खननों में निरंतर इकट्ठी होती रहती है जहाँ यह खनन गैस कहलाती है।

---

*शुद्ध तथा अनुप्रयुक्त रसायन का अन्तर्राष्ट्रीय संघ द्वारा निमित क्रमागत नाम तंत्र के नियमों के अनुसार संतृप्त हाइड्रोकार्वन ऐल्केन हैं। इनका पुराना नाम "पैराफीन" भी प्राय: प्रयुक्त किया जाता है। यह लैटिन से लिया गया है: parum affinitatis – सजातीयतारहित – तथा अभिक्रियाओं में इन हाइड्रोकार्बनों की क्रिया की पूर्ण कमी को परावर्तित करता है।

वायु के साथ मिथेन का मिश्रण अत्यन्त विस्फोटक होता है (विशेषकर 1:10 अनुपात में)।

मिथेन का अणु काफ़ी स्थायी होता है। सामान्य स्थितियों में, मिथेन सक्रिय रूप से फ्लुओरीन के साथ अभिक्रिया करती है (विस्फोट करके), क्लोरीन के साथ बहुत धीमी अभिक्रिया करती है, तथा ब्रोमीन के साथ लगभग बिल्कुल भी अभिक्रिया नहीं करती। क्लोरीन या ब्रोमीन के साथ अभिक्रिया प्रकाश द्वारा तथा ऊष्मा द्वारा भी त्वरित होती है और इस समय हैलोजन परमाणुओं द्वारा हाइड्रोजन के परमाणुओं का क्रमागत प्रतिस्थापन होता है जिसके फलस्वरूप हैलोजेन व्युत्पन्न बनते हैं, जैसे:

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + CHl$$

मेथिल क्लोराइड
(क्लोरोमिथेन)

$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$

डाइक्लोरोमिथेन

मिथेन नीली या लगभग रंगहीन ज्वाला के साथ ज्वलित होती है और बहुत बड़ी मात्रा में ऊष्मा उत्सर्जित करती है (879 कि० जू० मोल०)। सामान्य स्थितियों में, यह पोटैशियम परमैंगनेट के विलयन से उपचयित नहीं होती है ($KMnO_4$ विलयन का बैंगनी रंग संतृप्त हाइड्रोकार्बनों के सम्पर्क में आकर लुप्त नहीं होता)।

हम पहले ही बता चुके हैं कि मिथेन संतृप्त हाइड्रोकार्बन या ऐल्केन की सजातीय श्रेणी का प्रथम प्रतिनिधि है:

CH_4 C_2H_6 C_3H_8 C_4H_{10} C_5H_{12} C_6H_{14} $C_{10}H_{22}$, मिथेन ईथेन प्रोपेन ब्यूटेन पेन्टेन एक्ज़ेन दिकेन, आदि।

इन यौगिकों के अणुओं में कार्बन परमाणुओं के बीच सभी आबन्ध एकल है, तथा कार्बन परमाणु हाइड्रोजन द्वारा पूर्णतः संतृप्त हैं। किसी भी सजातीय का संयोजन सामान्य सूत्र C_nH_{2n+2} के सदृश है (जहाँ n-कार्बन परमाणुओं की सँख्या है)। इस नियमितता की मदद से हम कार्बन परमाणुओं की कोई भी सँख्या वाले संतृप्त हाइड्रोकार्बन के संयोजन का सूत्र लिख सकते हैं, जैसे, $C_{18}H_{38}$ (अक्टेडिकेन) और $C_{100}H_{202}$ (हैक्टेन)।

संतृप्त हाइड्रोकार्बन के अणु से हाइड्रोजन परमाणु पृथक करने से प्राप्त एक संयोजी मूलकों का संयोजन C_nH_{2n+1}—सूत्र द्वारा व्यक्त होता है। इनके नाम लिखते समय हाइड्रोकार्बन के नाम का अनुलग्न — "ने" हटा कर — "लि" लिख दिया जाता है। उदाहरणतया, मेथिल CH_3 — मिथेन से बनी है, ऐथिल C_2H_5 — ऐथेन से प्राप्त हुई है, प्रोपिल C_3H_7 — प्रोपेन से प्राप्त हुई है, तथा सामान्यतः ऐल्किल — ऐल्केन से बनी है।

अन्य सजातीय श्रेणियों की भाँति, प्रकृति का सामान्य नियम – सँख्यात्मक परिवर्तन का गुणात्मक परिवर्तनों में पारगमन मिथेन श्रेणी में व्यक्त होता है। CH_2 ग्रुप द्वारा किसी अणु की संरचना में परिवर्तन हो जाने से प्रत्येक स्थिति में नया पदार्थ प्राप्त होता है, जो श्रेणी में अपने पड़ोसी पदार्थों के साथ कई संगत गुण बनाये रखने के अतिरिक्त कुछ भिन्न गुण भी रखता है। सजातीयों के बीच भिन्नता उनके भौतिक गुणों में स्पष्टता से व्यक्त होती है। सतृप्त हाइड्रोकार्बन श्रेणी के (CH_4 से C_4H_{10}) निम्न सदस्य गैसें हैं; मध्यवर्ती सदस्य (C_5H_{12} से $C_{16}H_{34}$ तक) 20° सें० ताप तक द्रव हैं; शेष सदस्य सामान्य अवस्थाओं में ठोस हैं। सभी स्थितियों में, क्वथनाँक तथा हिमाँक हाइड्रोकार्बनों के आण्विक द्रव्यमान के बढ़ने के साथ-साथ बढ़ जाते हैं।

उसी समय, रासायनिक अभिक्रिया में संतृप्त हाइड्रोकार्बन मिथेन जैसे ही हैं। ये बहुत ही निष्क्रिय हैं, केवल हाइड्रोजन प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ ही करते हैं जो बहुत ही धीमी हैं, तथा ब्रोमीन एवं पोटैशियम परमैंगनेट के विलयनों को ठँडा होने पर विरंजित नहीं करते।

सभी संतृप्त हाइड्रोकार्बन ज्वलित होते हैं तथा ईंधन के रूप में प्रयुक्त हो सकते हैं। ये पैट्रोलियम तथा इसके आसवन उत्पादों में होते हैं। आंशिक आसवन में, पैट्रोलियम भिन्न-भिन्न क्वथनांकों वाले भागों में विभाजित हो जाता है (आसवित हो जाता है) तथा निम्न पैट्रोलियम उत्पाद प्राप्त होते हैं।

(अ) पैट्रोल या गैसोलीन (क्वथनाँक 40 से 180° सें०) में C_5H_{12} से $C_{10}H_{12}$ तक हाइड्रोकार्बन होते हैं, बारबार आसवन करने पर निम्न क्वथनाँक सीमा वाले पैट्रोलियम उत्पाद पृथक् किये जा सकते हैं, जो हैं: पैट्रोलियम ईथर (40-70° सें०), वैमानीक पैट्रोल (70-100°), तथा मोटरगाड़ी पैट्रोल (100-120° सें०);

(ब) पैराफीन तेल या मिट्टी का तेल (क्वथनांक 180-270° सें) में $C_{10}H_{22}$ से $C_{16}C_{34}$ तक हाइड्रोकार्बन होते हैं;

(स) सौर या गैस कूप (क्वथनांक 270-360° सें०) में C_{12} से C_{20} तक हाइड्रोकार्बनों का मिश्रण होता है; ये स्नेहक तेल या डीज़ल ईंधन के रूप में प्रयुक्त किये जाते हैं;

(द) अवशेष पदार्थ (पैट्रोलियम अवशेष 40-50% तक) अधिक भारी हाइड्रोकार्बन होते हैं; यह भारी स्नेहक तेल, वैसलीन (पैट्रोलेटम) और पैराफीन मोम बनाने में प्रयुक्त होते हैं।

पिछले पृष्ठ पर हमने बताया था कि अणु में कार्बन परमाणुओं की सँख्या में वृद्धि होने से संतृप्त हाइड्रोकार्बनों के आइसोमेरो की सँख्या में तीव्र वृद्धि होती है। मिथेन CH_4, ऐथेन C_2H_6, तथा प्रोपेन C_3H_8 का कोई आइसोमेर नहीं है; ब्यूटेन C_4H_{10} के

दो हैं :

$$\begin{array}{c} CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \end{array}$$

ब्यूटेन

(**क्वथनाँक** – 0.5° **सें०** ;
गलनाँक – 138.4° **सें०**)

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3 - CH - CH_3 \end{array}$$

आइसोब्यूटेन

(**क्वथनाँक** – 11.7° **सें०** ;
गलनाँक – 159.6° **सें०**)

आइसोमेरिक पेन्टेन C_5H_{12} की सँख्या तीन, हैक्सेन C_6H_{14} – पाँच, हेप्टेन C_7H_{16} – नौ, आक्टेन C_8H_{18} – अठारह, और नोनेन C_9H_{29} – पैंतीस है। ये सभी हाइड्रोकार्बन प्राप्त किये गये हैं। डिकेन $C_{10}H_{22}$ पचहत्तर हो सकते हैं तथा 4 347 आइसोमेरिक हाइड्रोकार्बनों का $C_{15}H_{32}$ सूत्र हो सकता है। उच्च सजातीयों के केवल थोड़े-से आइसोमेर हो सकते हैं, लेकिन इनके नियमत: इनके अस्तित्व की सम्भावना की भविष्यवाणी बूतलेरोव ने की तथा इसे सिद्ध भी किया। उन्होंने शाखायुक्त शृँखला वाले हाइड्रोकार्बन – आइसोब्यूटेन – का सर्वप्रथम संश्लेषण किया।

दोनों ही पृथक सजातीय तथा उनके आइसोमेर एक दूसरे से न केवल भौतिक, अपितु रासायनिक गुणों में भी भिन्नता रखते हैं। कार्बन शृँखला की अत्यधिक शाखाएँ बनने से हिमाँक बढ़ जाता है, तथा पैट्रोल में ऐसे हाइड्रोकार्बनों की अधिक मात्रा हो जाने से उसे ठंडे मौसम में प्रयोग करने की सम्भावना सीमित हो जाती है।

रासायनिक गुणों में भिन्नता हो जाने के कारण, विशेषत:, मोटर गाड़ी ईंधन के कुछ हाइड्रोकार्बन अपस्फोटकता उत्पन्न करते हैं।

ईंजन ईंधन की अपस्फोटकता में हाइड्रोकार्बन का तीव्र वियोजन (विस्फोट) होता है, जो ईंजन सिलिंडर में दाह्य मिश्रण के संपीडन के समय यकायक घटना है। अपस्फोटकता के कारण दाह्य मिश्रण का उच्च संपीडन अनुपात प्राप्त नहीं होता; * तथा इसके परिणामस्वरूप ईंधन अधिक व्यय होता है और ईंजन जीर्ण हो जाता है। ईंधन के अपस्फोटक गुण इसे बनाने वाले हाइड्रोकार्बन अणुओं की हाइड्रोकार्बन शृँखलाओं की संरचना पर निर्भर करते हैं। शाखारहित शृँखला वाले आइसोमेरों की तुलना में अत्यधिक शाखायुक्त शृँखला के आइसोमेर अधिक कठिनाई से अपस्फोट करते हैं।

ईंजन ईंधन के प्रतिअपस्फटिक गुण इसकी ऑक्टेन सँख्या द्वारा व्यक्त होते हैं। ऑक्टेन सँख्या निश्चित करने हेतु तुलना के लिये प्रयुक्त किये जाने वाले मानक पदार्थ शाखारहित शृँखला वाला हाइड्रोकार्बन हैप्टेन C_7H_{12} जो शीघ्रता से अपस्फोटन करता है, तथा परमाणुओं की शाखायुक्त शृँखला वाला ऑक्टेन का एक आइसोमेर

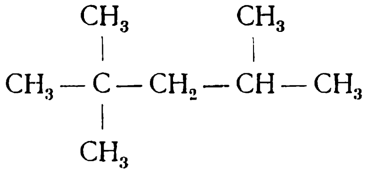
---

*संपीडन अनुपात में वृद्धि होने से ईंजन की शक्ति बढ़ती है।

(आइसोऑक्टेन) जिसमें अपस्फोटन की प्रवृति निम्न है ;

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

हैप्टेन

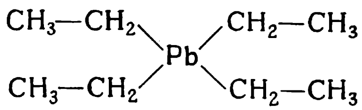


आइसोऑक्टेन

हैप्टेन की ऑक्टेन सँख्या शुन्य मानी गई है, तथा आइसोऑक्टेन की — 100 मानी गई है। यदि किसी ईंधन की ऑक्टेन साँख्या 80 हो, तो इसका अर्थ हुआ कि यह ईंधन वायु के साथ मिश्रत होने पर (समान संपीडन अनुपात पर) 80% आइसो-ऑक्टेन तथा 20% हैप्टेन के मिश्रण की भाँति अपस्फोटन करेगा।

ईंधन की ऑक्टेन सँख्या बढ़ाने के लिये कार्बन परमाणुओं की शाखायुक्त शृँखला वाले हाइड्रोकार्बनों की मात्रा बढ़ा दी जाती है, तथा प्रतिअपस्फोटक कारक, प्राय: लेड टेट्राऐथिल, डाल दिये जाते हैं जिनकी थोड़ी-सी मात्रा अपस्फोटन कम कर देती है।

टेट्राऐथिल लेड एक भारी विषैला द्रव है जिसके अणुओं की निम्न संरचना होती है :



टेट्राऐथिल लेड की गिनती आर्गेनोधात्विक यौगिकों में की जाती है — अर्थात् उन पदार्थों में — जिनमें हाइड्रोकार्बन मूलक धातु के परमाणु के साथ प्रत्यक्ष रूप से आबन्धित होते हैं। इन पदार्थों के नए-नए उपयोग ज्ञात हो रहे हैं।

51. असंतृप्त हाइड्रोकार्बन. जैसा पहले बताया जा चुका है कि द्वि-आबन्धों वाला सरलतम असंतृप्त हाइड्रोकार्बन — एथिलीन C_2H_4 $(CH_2=CH_2)$ असंतृप्त एथिलीन हाइड्रोकार्बनों* की सजातीय श्रेणी का मूल है.

C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	C_5H_{10}	C_6H_{12}	. . ,	$C_{10}H_{20}$	आदि
एथिलीन	प्रोप्रिलीन	ब्यूटिलीन	ऐमिलीन	हैक्सिलीन		डेसिलीन	

---

*पहले, एथिलीन हाइड्रोकार्बन या ऐल्केन को ओलफीन कहते थे, तथा दो द्वि-आबन्धों वाले डाइएथिलीन या डाइओलफीन कहते थे। IUPAC नाम पद्धति के अनुसार एथिलीन श्रेणी के हाइड्रोकार्बन ऐल्केन, दो द्वि-आबन्ध वाले — डाइईन, तथा ऐसि-टिलीन श्रेणी के हाइड्रोकार्बन ऐल्काईन कहलाते हैं।

इस श्रेणी के किसी भी हाइड्रोकार्बन की संरचना सामान्य सूत्र C_nH_{2n} (जहाँ n कार्बन परमाणुओं की सँख्या है) द्वारा व्यक्त होती है।

असंतृप्त ऐसिटिलीन हाइड्रोकार्बनों (त्रि-आबन्धों वाले) की सजातीय श्रेणियों जिनका मूल C_2H_2 या $CH{\equiv}CH$ है, के सदस्यों की संरचना C_nH_{2n-2} सामान्य सूत्र द्वारा व्यक्त होती है।

सामान्य सूत्र C_nH_{2n-2} दो द्वि-आबंधों वाले हाइड्रोकार्बनों – द्वि-ईन – की संरचना भी व्यक्त करता है। यहाँ विशेष रूप से उल्लेखनीय उदाहरण हैं: ब्यूटाडाईन C_4H_6 तथा आइसप्रिन C_5H_8 :

$$\underset{\text{ब्यूटाडाईन}}{CH_2=CH-CH=CH_2} \qquad \underset{\text{आइसोप्रिन}}{CH_2=\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}-CH=CH_2}$$

ऐसे हाइड्रोकार्बन भी होते हैं जिनमें द्वि-आबन्ध (बहुईन) या त्रि-आबन्ध (पालिऐन) बड़ी सँख्या में होते हैं।

असतृप्त हाइड्रोकार्बन संतृप्त हाइड्रोकार्बनों से हाइड्रोजन के उत्प्रेरकीय पृथक्करण द्वारा (विहाइड्रोजनीकरण की प्रतिक्रिया) प्राप्त किये जा सकते हैं। उदाहरणतया, एथिलीन प्राकृत गैस में विद्यमान ईथेन से, तथा ब्यूटाडाईन ब्यूटेन से प्राप्त की जाती है:

$$\underset{\text{ईथेन}}{CH_3-CH_3} \xrightarrow[-H_2]{\text{उत्प्रेरक}} \underset{\text{एथिलीन}}{CH_2=CH_2}$$

$$\underset{\text{ब्यूटेन}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} \xrightarrow[-2H_2]{\text{उप्रेरक}} \underset{\text{ब्यूटाडाईन}}{CH_2=CH-CH=CH_2}$$

आइसोप्रिन आइसोपेन्टेन के विहाइड्रोजनीकरण से प्राप्त की जा सकती है:

$$\underset{\text{आइसोपेन्टेन}}{CH_2-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3} \xrightarrow[-2H_2]{\text{उप्रेरक}} \underset{\text{आइसोप्रिन}}{CH_2=\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}-CH=CH_2}$$

पेट्रोलियम हाइड्रोकार्बनों के भंजन के गैसीय एवं द्रवित उत्पाद एथिलीन एवं इसके सजातीय पदार्थों के उत्पादन के महत्वपूर्ण स्रोत हैं। भंजन उस प्रक्रिया का नाम है जिसमें दीर्घ शृंखला वाले हाइड्रोकार्बनों का कम लम्बाई वाले अणुओं में विदलन हो जाता है – यह प्रक्रिया उत्प्रेरक (उत्प्रेरकीय भंजन) की उपस्थिति में घटती है या

संतृप्त हाइड्रोकार्बनों को दाब पर 500-700° सें० ताप तक गर्म किये जाने पर घटती है।

उदाहरणतया,

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \rightarrow CH_3 - CH_3 + CH_2 = CH_2$$

ब्यूटेन ईथेन एथिलीन

$$CH_3 - (CH_2)_4 - CH_3 - \begin{cases} \rightarrow CH_3 - (CH_2)_2 - CH_3 + CH_3 + CH_2 = CH_2 \\ \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_3 + CH_2 = CH - CH_3 \end{cases}$$

हैक्सेन; ब्यूटेन, एथिलीन; प्रोपेन, प्रोपिलीन

पेट्रोलियम उत्पादों का भंजन उच्च क्वथनांक वाले हाइड्रोकार्बनों से निम्न क्वथनांकों वाले हाइड्रोकार्बनों के मिश्रण (जैसे, पेट्रोल) प्राप्त करना सम्भव कर देता है। भंजन में असंतृप्त हाइड्रोकार्बन हमेशा संतृप्त हाइड्रोकार्बनों के साथ प्राप्त होते हैं। असंतृप्त हाइड्रोकार्बन, जो भंजन तथा प्रकृत गैसों में विद्यमान संतृप्त हाइड्रोकार्बनों के विहाईड्रोजनीकरण के फलस्वरूप प्राप्त होते हैं, कार्बनिक संश्लेषण उद्योग में प्लास्टिक, रासायनिक रेशों, ऐल्कोहॉल, रबड़ पदार्थ, अपमार्जक, विलायक, और अन्य बहुमूल्य पदार्थों के उत्पादन के लिये मूल पदार्थ के रूप में उपयोग किये जाते हैं तथा यह उपयोग निरंतर बढ़ता जा रहा है।

ऐल्केनों तथा ऐलकाइनों के भौतिक गुण उनकी सजातीय श्रेणियों में उसी नियमतता के साथ परिवर्तित होते हैं, जैसे कि संतृप्त हाइड्रोकार्बनों में – ऐल्केन : निम्न निरूपक – गैसें, उसके पश्चात् द्रव आते हैं, उसके पश्चात सामान्य अवस्थाओं में ठोस पदार्थ आते हैं जो अपने गलनांकों तथा क्वथनांकों के बढ़ते हुये क्रम में स्थित होते हैं।

रासायनिक गुणों के आधार पर असंतृप्त हाइड्रोकार्बन संतृप्त हाइड्रोकार्बनों से काफ़ी भिन्न होते हैं। ये अत्यधिक अभिक्रियाशील होते हैं तथा अनेक प्रकार की संयुक्त प्रतिक्रियाओं में भाग लेते हैं ऐसी अभिक्रियाओं में द्वि-या त्रि-आबन्धों द्वारा परमाणु या परमाणुओं के समूह कार्बन परमाणु के साथ युग्मित हो जाते हैं। बहु आबन्ध शीध्रतापूर्वक टूट जाते हैं और एकल आबन्धों में रूपांतरित हो जाते हैं।

उदाहरणतया, एथिलीन तथा एसिटिलीन सरलतापूर्वक ब्रोमीन को आकृष्ट करके सदृश द्वि- और ट्रेट्राहैलोजेन अवकलज बनाते हैं:

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br - CH_2Br$$

एथिलीन डाईब्रोमोईथेन

$$CH \equiv CH \xrightarrow{+Br_2} CHBr = CHBr \xrightarrow{+Br_2} CHBr_2 - CHBr_2$$

एसिटिलीन डाईब्रोमोएथिलीन टेट्राब्रोमोईन

इस अभिक्रिया को असंतृप्त हाइड्रोकार्बनो की विद्यमानता ज्ञात करने के लिये उपयोग किया जा सकता है – ब्रोमीन का लाल भूरा रंग आसानी से लुप्त हो जाता है।

बहु आबन्धों की उपस्थिति को सिद्ध करने वाली अन्य गुणात्मक अभिक्रिया पोटैशियम परमैंगनेट द्वारा आक्सीकरण है: असंतृप्त यौगिकों के बहु आबन्धों के भंजन से इनका सरलता से उपचयन हो जाता है तथा $KMnO_4$ का बैंगनी रंग लुप्त हो जाता है।

असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों का महत्वपूर्ण गुण है इनके अणुओं का परस्पर या अन्य असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों के अणुओं के साथ जुड़ने की योग्यता (बहुलकन अभिक्रिया, पृ० 196)।

एथिलीन C_2H_4 एक रंगहीन गैस है जिसकी क्षीण प्रिय गंध होती है, और यह जल में भली प्रकार विलेय है। इसका क्वथनांक — 103.8° सें० तथा हिमांक — 169.5° सें० है। यह वायु में धीमी ज्वाला के साथ ज्वलित होती है।

एथिलीन – अनेक संश्लिष्ट पदार्थों, विशेषत: ऐथिल ऐल्कोहॉल, एथिलीन ऑक्साइड, एथिलीन ग्लाइकोल (प्रतिहिम), पॉलिएथिलीन (पृ० 197) आदि, के उत्पादन में एक बहुत महत्वपूर्ण मूल पदार्थ है।

एसिटिलीन C_2H_2 – एक रंगहीन गैस है जिसकी विशिष्ट क्षीण गंध होती है। इसके क्वथनांक तथा हिमांक क्रमश: — 83.8° से० तथा — 80.8° सें० हैं। कैल्सियम कार्बाईड से व्यावसायिक पैमाने पर प्राप्त की गई एसिटिलीन की गंध अप्रिय होती है जो इसमें विद्यमान विशुद्धियों के कारण होती है। एसिटिलीन वायु में अत्यधिक धुँएं वाली ज्वाला के साथ ज्वलित होती है और ऊष्मा का अधिक मात्रा में उत्सर्जन करती है। इसी कारणवश् एसिटिलीन व ऑक्सीजन के मिश्रण का धातुओं के वेल्डन व काटने में बहुत अधिक उपयोग किया जाता है (आत्मजन्म वेल्डन; ज्वाला का ताप 3 150° सें० तक पहुँच जाता है)। यह विस्फोटमय है। 2.3 से 80.7% एसिटिलीन वाला वायु के साथ मिश्रण हल्की-सी चिंगारी से विस्फोट कर देता है। यह जल में कठिनाई से विलीन होता है; कम दाब पर भी (1.2 से 1.5 MPa) यह एसिटोन में भली प्रकार विलीन हो जाता है (300 आयतन तक) तथा इस रूप में यह अहानिकर है।

आज तक एसिटिलीन बनाने की सर्वाधिक प्रचलित विधि कैल्सियम कार्बाईड पर जल की अभिक्रिया करना है (दे० पृ० 125):

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow CH{\equiv}CH + Ca(OH)_2$$

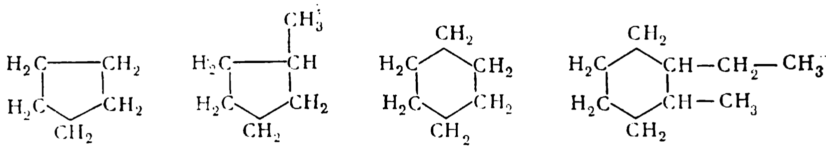
एसिटिलीन बनाने की नई विधि है हाइड्रोकार्बनों, विशेषत: मिथेन, का ताप-अपघटन (उच्च ताप पर रूपांतरण) है:

$$2CH_4 \xrightarrow{1500^\circ \text{ सें०}} CH{\equiv}CH + 3H_2$$

एथिलीन की भाँति एसिटिलीन एक बहुमूल्य रासायनिक मूल पदार्थ है। इसे एसिटिक ऐल्डिहाइड, ऐथिल ऐल्कोहॉल, एसिटिक अम्ल, संश्लिष्ट रबड़, प्लास्टिक, तथा अन्य पदार्थों के उत्पादन में उपयोग किया जाता है।

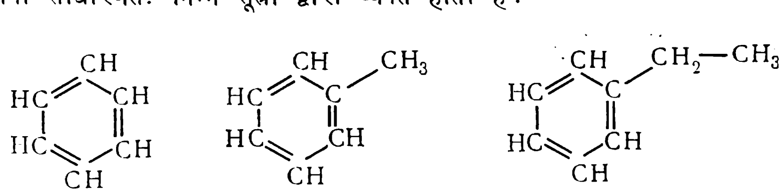
असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों, विशेषतः ऐल्काईनों, के क्षेत्र में अ० फावोरस्की (1860-1945) द्वारा किया गया शोध-कार्य काफ़ी महत्व रखता है। फावोरस्की ने रासायनिक अभिक्रियाओं में अणुओं के अनेक प्रकार के पुनर्वर्गीकरणों की बड़ी सँख्या में खोज की तथा इन प्रक्रियाओं पर नियंत्रण करने की विधि भी खोज निकाली।

52. **संतृप्त चक्रिक हाइड्रोकार्बन (चक्रिक ऐल्केन)**. 19 वीं शताब्दीं के 9 वें दशक में व० मारकोवनीकोव ने सिद्ध किया कि अमरीकी पैट्रोलियम के विपरीत, बाकू में निकलने वाले पैट्रोलियम में मुख्यतः अनेक चक्रिक हाइड्रोकार्बन होते हैं, जिनमें एक छल्ले में पाँच या छः कार्बन परमाणु होते हैं। इन हाइड्रोकार्बनों के अणुओं में कार्बन परमाणु एकल आबन्ध द्वारा जुड़े होते है; जैसा कि खुली शृँखला वाले संतृप्त हाइड्रोकार्बनों – ऐल्केनों या पैराफीनों – के अणुओं में होता है; इसी लिये इनके गुण परस्पर समान हैं। इस कारणवश्. ऐसे चक्रिक हाइड्रोकार्बन चक्रिक पैराफीन, या IUPAC नाम पद्धति के अनुसार चक्रिक ऐल्केन, कहलाते हैं। ये ऐलीचक्रिक यौगिक है (पृ० 156)। चक्रिक ऐल्केन के उदाहरण हैं:



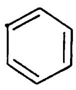
चक्रिक पेन्टेन   मेथिल चक्रिक पेन्टेन   चक्रिक हेक्सेन   मेथिलेथिल चक्रिक हेक्सेन

53. **ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन**. ऐरोमैटिक शृँखला के चक्रिक हाइड्रोकार्बन एक अत्यन्त महत्वपूर्ण ग्रुप बनाते हैं। इनमें सर्वाधिक सरलतम हैं: बेंजीन C_6H_6 तथा इसके सजातीय, जैसे टॉलूईन (मेथिल बेंजीन) $C_6H_6—CH_3$ तथा ऐथिलबेंजीन $C_6H_5—CH_2CH_3$ जिनका संयोजन C_nH_{2n-6} सामान्य सूत्र के सदृश होता है, तथा जिनकी संरचना साधारणतः निम्न सूत्रों द्वारा व्यक्त होती है:

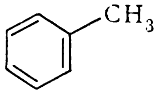


बेन्ज़ीन   टालूईन   ऐथिल बेन्ज़ीन

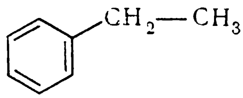
इन सभी यौगिकों में छः कार्बन परमाणुओं का एक विशेष चक्रिक समूह होता है— बेंजीन ऐरोमैटिक रिंग (नाभि)। बेंजीन रिंग का संरचनात्मक सूत्र, जिसमें तीन द्वि-तथा तीन एकल आबन्ध एकान्तर स्थित होते हैं, 1865 में जर्मन रसायनज्ञ अ० केकुले द्वारा प्रस्तुत किया गया था। इसके लिखने को सरल करने के लिये बेंजीन रिंग को षष्टकोण द्वारा व्यक्त किया जाता है, जिसमें रिंग के C तथा H प्रतीक नहीं लिखे जाते हैं:



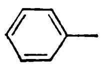
बेन्ज़ीन



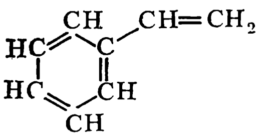
टालूईन



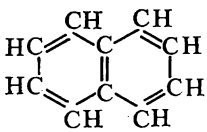
ऐथिल बेन्ज़ीन

बेंजीन रिंग के किसी भी कार्बन परमाणु से हाइड्रोजन परमाणु के पृथक हो जाने से बनने वाला एक संयोजी बेंजीन मूलक C_6H_5- या  फेनिल कहलाता है।

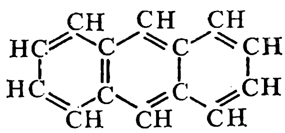
व यह देखा गया है कि ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों की पार्श्व शृँखलाओं में बहु आबन्ध होते हैं, जैसे स्टाईरीन, तथा अनेक बेंजीन रिंग वाले बहुनाभिकीय हाइड्रोकार्बन भी देखने में आये है, जैसे नेफ्थेलीन और ऐंथ्रासीन:



स्टाईरीन

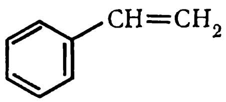


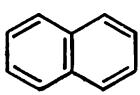
नेफ्थेलीन

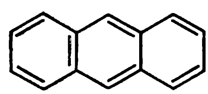


ऐंथ्रासीन

इसे सरलतापूर्वक निम्न प्रकार व्यक्त किया जा सकता है:



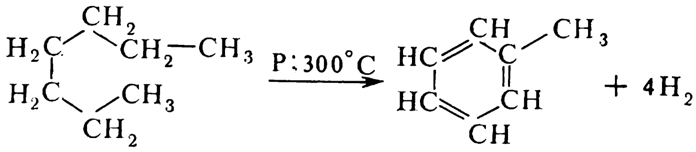




स्टाईरीन नेफ्थेलीन ऐंथ्रासीन

बिटुमिनस कोयले के कोकन में बनने वाले कोलतार में ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन विद्यमान होते हैं। इन्हें प्राप्त करने का अन्य स्रोत है कुछ निक्षेपों का पेट्रोलियम, जैसे माइकोप (सोवियत संघ)। ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों की अत्यधिक माँग की पूर्ति करने के लिये पेट्रोलियम के अचक्रिक हाइड्रोकार्बनों का उत्प्रेरकीय ऐरोमैटन किया जाता है।

इस समस्या का सफल समाधान न० जेलीन्स्की (दे० भाग 1, पृ० 378) तथा उनके शिष्यों ब० कज़ान्स्की एवं अ० प्लाटे ने किया जिन्होंने अनेक संतृप्त हाइड्रोकार्बनों का ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों में रूपांतरण किया। उदाहरणतया, उत्प्रेरक की उपस्थिति में हेप्टेन C_7H_{16} को गर्म करने पर टॉलूईन प्राप्त होती है:



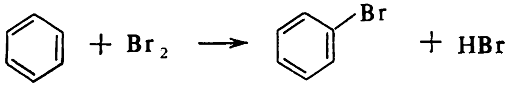
हैप्टेन टालूईन

प्लास्टिक, संश्लिष्ट रंजक, औषधियों तथा विस्फोटक पदार्थों, संश्लिष्ट रबड़ तथा अपमार्जक के उत्पादन में ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों एवं उनके अवकलजों का उपयोग काफ़ी प्रचलित है।

बेंजीन और बेंजीन रिंग वाले सभी यौगिक (19 वीं शताब्दी के आरम्भ में) ऐरोमैटिक कहलाते थे, क्योंकि इस श्रेणी के सर्वप्रथम प्रतिरूप, जिनका अध्ययन किया गया, सुगन्धित पदार्थ थे, या प्राकृतिक पदार्थ थे, या प्राकृतिक सुगन्धित पदार्थों से प्राप्त किये गये यौगिक थे। वर्तमान समय में इस श्रेणी में ऐसे कई यौगिक सम्मिलित हैं जिनमें कोई सुगंध नहीं है, बल्कि ऐरोमैटिक नामक कई रासायनिक गुण विद्यमान हैं।

बेंजीन एक रंगहीन, विशिष्ट गंध वाला द्रव है। इसके क्वथनांक तथा गलनांक क्रमशः 80.1° सें० और 5.5° सें० हैं।

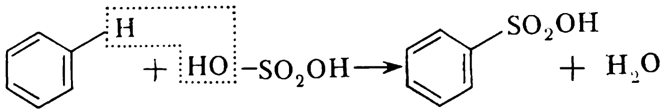
बेंजीन की संरचना की विशेषता द्वारा निर्धारित इसके ऐरोमैटिक गुण बेंजीन के असंतृप्त संयोजन के होते हुये भी बेंजीन के आपेक्षिक स्थायित्व में व्यक्त होते हैं। उदाहरणतया, ऐल्केन द्वि-आबन्धों वाले असंतृप्त यौगिकों के विपरीत, उपचायकों की अभिक्रिया के प्रति बेंजीन स्थायी है—संतृप्त हाइड्रोकार्बनों की भाँति, यह पोटेशियम परमैंगनेट के विलयन का विरंजीकरण नहीं करता। बेंजीन के लिये संयुक्त अभिक्रियाएँ लाक्षणिक नहीं हैं। इसके विपरीत बेंजीन तथा अन्य ऐरोमैटिक यौगिक ऐसी अभिक्रियाओं में भाग लेते हैं, जिनमें बेंजीन रिंग में हाइड्रोजन परमाणुओं का विस्थापन होता है। इनमें से सर्वाधिक महत्वपूर्ण अभिक्रियाओं का वर्णन नीचे किया गया है:



ब्रोमोबेन्ज़ीन्

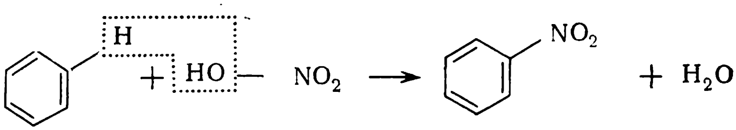
हैलोजेनोकरण अभिक्रिया. (उत्प्रेरक की उपस्थिति में) ब्रोमीन या क्लोरीन की अभिक्रिया के फलस्वरूप हैलोजन अवकलज प्राप्त होते हैं:

सल्फोनेईन अभिक्रिया. सान्द्रित सल्फ्यूरिक अम्ल की अभिक्रिया (गर्म करने पर) के फलस्वरूप सल्फोनिक अम्ल प्राप्त होते हैं:



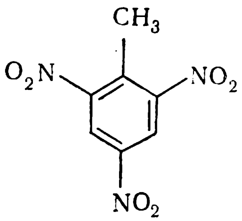
सल्फ्यूरिक अम्ल **बेन्ज़ीन सल्फोनिक अम्ल**

नाईट्रेशन अभिक्रिया. सान्द्रित नाइट्रिक अम्ल की अभिक्रिया (सान्द्रित सल्फ्यूरिक H_2SO_4 की उपस्थिति में) से नाइट्रोयौगिक प्राप्त होते हैं:



नाइट्रिक अम्ल **नाइट्रोबेन्ज़ीन**

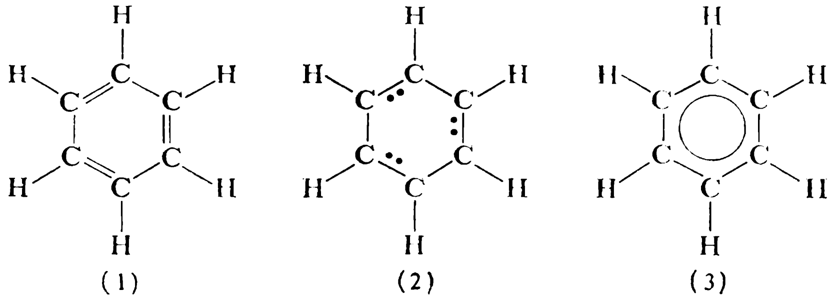
टॉलूईन का नाईट्रेशन एक विस्फोटक बनाता है—ट्राईनाइट्रोटालूईन:



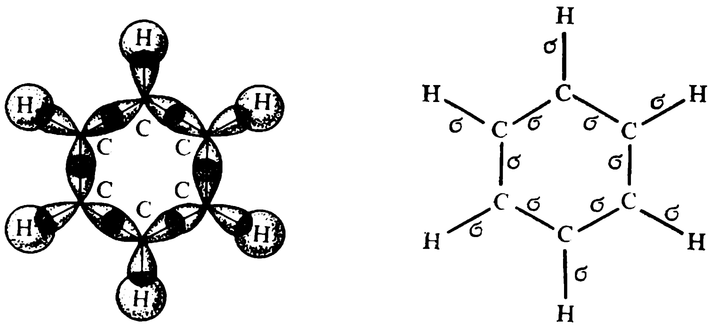
कई अन्य ऐरोमैटिक पॉलिनाइट्रो यौगिक (जिनमें तीन और अधिक नाइट्रो ग्रुप $—NO_2$ होते हैं) भी विस्फोटकों के रूप में प्रयुक्त किये जाते हैं। नाइट्रोयौगिकों को ऐमीनों में अपघटित किया जा सकता है (विभाग 61)।

ऊपर्युक्त तथ्यों से यह निष्कर्ष निकलता है कि एकान्तर द्वि-तथा एकल आबन्धों के साथ रिंग के रूप में बेंजीन का सूत्र (1) (नीचे देखिये) (केकुले सूत्र) बेंजीन रिंग में कार्बन परमाणुओं के बीच आबन्धों की प्रकृति को एकदम परिशुद्धतापूर्वक व्यक्त नहीं करता। इस सूत्र के अनुसार, बेंजीन में तीन स्थानीय π आबन्ध होने चाहिये, यानी π इलेक्ट्रानों के तीन युगल होने चाहिये, जिनमें से प्रत्येक दो कार्बन परमाणुओं के बीच स्थिर रहता है। यदि इन π इलेक्ट्रानों को बिंदुओं द्वारा व्यक्त किया जाये,

तो बेंजीन की संरचना सूत्र (2) द्वारा दिखलायी जा सकती है :



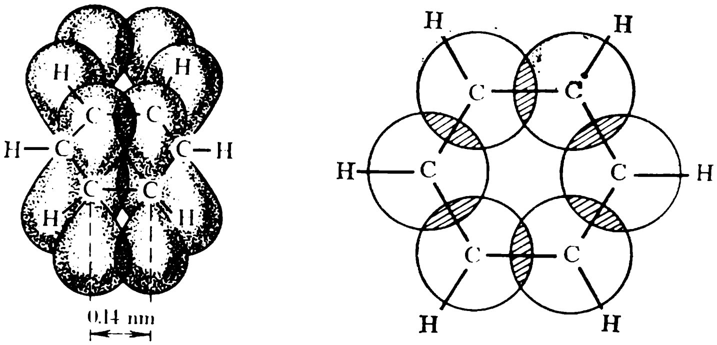
यद्यपि, प्रयोगों द्वारा सिद्ध हो चुका है कि बेंजीन रिंग में सामान्य द्वि-आबन्ध, एकल आबन्धों के साथ एकान्तर रूप में स्थित, नहीं होते, अपितु बेंजीन में कार्बन परमाणुओं के बीच स्थित सभी आबन्ध तुल्य हैं। इनमें से प्रत्येक की लम्बाई (0.140 ना० मी०) एकल C–C आबन्ध (0.154 ना० मी०) की लम्बाई और अन्य (नॉन-ऐरोमैटिक) कार्बनिक यौगिकों में ऐल्केन द्वि-आबन्ध C = C की लम्बाई (0.134 ना० मी०) के बीच मध्यवर्ती होती है।



चित्र 27. वेन्जीन अणु में सिग्मा आवन्धों का निर्माण

वेंजीन रिंग में प्रत्येक कार्बन परमाणु sp^2-संकरण की अवस्था में होता है तथा दो संलग्न कार्बन परमाणुओं व एक हाइड्रोजन परमाणु के साथ σ आदन्ध बनाने के लिये तीन संयोजकता इलेक्ट्रान प्रयुक्त करता है। सभी छः कार्वन परमाणु और सभी σ आवन्ध C–C एवं C–H एक ही समतल पर हैं (चित्र 27)। प्रत्येक कार्बन परमाणु के चतुर्थ संयोजकता इलेक्ट्रान के अभ्र की आकृति (यानी संकरण में भाग न लेने वाले p-इलेक्ट्रान की आकृति) डम्बेल जैसी होती है तथा वेंजीन रिंग समतल के प्रति अभिविन्यस्त होती है। रिंग के समतल के ऊपर तथा नीचे ऐसा प्रत्येक p-इलेक्ट्रानी अभ्र दो संलग्न कार्वन परमाणुओं के p-इलेक्ट्रानी अभ्रों पर अध्यारोपित

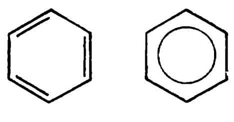
होता है। यह चित्र 28 a में, तथा इसका प्रक्षेप चित्र 28 b में दिखाया गया है। बेंजीन में π-इलेक्ट्रानी अभ्रों का घनत्व सभी C–C आबन्धों में समान रूप से वितरित है। अन्य शब्दों में, छः π-इलेक्ट्रान रिंग के सभी कार्बन परमाणुओं में सम्मिलित हैं और ये एक एकल वलयाकार अभ्र (ऐरोमैटिक इलेक्ट्रानी षटक) बनाते हैं। इस प्रकार ऐरोमैटिक आबन्धों में तुल्यता बनती है जिससे बेंजीन रिंग में विशिष्ट



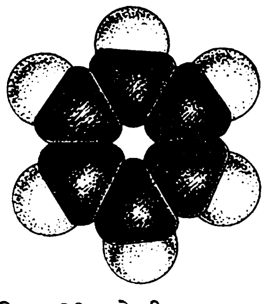
चित्र 28a, b. बेन्जीन अणु में –इलेक्ट्रान अभ्रों का अध्यारोपण

(ऐरोमैटिक) गुण उत्पन्न होते हैं। कभी-कभी, π-इलेक्ट्रानी अभ्रों का समान रूप से विस्तरण तथा बेंजीन में आबन्धों के बीच तुल्यता सूत्र (3) द्वारा व्यक्त होती है (दे० ऊपर)।

अतः, केकुले सूत्र (1 a) के सदृश सामान्य स्वीकृत षष्टकोण के स्वरूप में, जिसमें द्वि-तथा एकल आबन्ध एकान्तर हैं, बेंजीन रिंग के प्रतीक के स्थान पर बेंजीन केवल षष्टकोण, जिसमें एक वृत्त है, (3 a) द्वारा व्यक्त होती है :



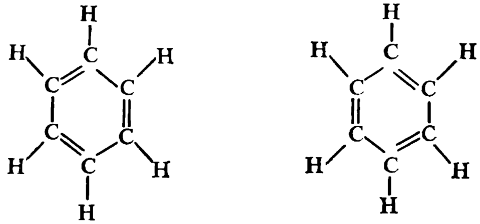
(1a) (3a)



चित्र 29. बेन्जीन अणु का सखंडीय मॉडल

चित्र 29 में बेंजीन अणु का एक खंड मॉडल दिखाया गया है।

संयोजकता सूत्रों (इलेक्ट्रानी बिंदु) के अध्यारोपण की विधि के दृष्टिकोण से सूत्र (3) द्वारा व्यक्त बेंजीन अणु की संरचना को केकुले सूत्रों द्वारा व्यक्त बेंजीन की दो सम्भव संरचनाओं के बीच मध्यवर्ती माना चाहिये :



चूंकि बेंजीन रिंग में तीन इलेक्ट्रानी युगल बेंजीन रिंग के सभी छ: कार्बन परमाणुओं में सम्मिलित हैं, इनके द्वारा बनने वाले आबन्ध छ-केन्द्रित आबन्ध हैं (दे० भाग 1, विभाग 44)।

54. हाइड्रोकार्बनों के हैलोजेन अवकलज. हैलोजेन अवकलज वे यौगिक हैं जिन्हें हाइड्रोकार्बन अणु में हैलोजेन परमाणुओं द्वारा एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं के प्रतिस्थापन का उत्पाद कहा जा सकता है।

यौगिकों की इस कोटि के उदाहरण नीचे दिये गये हैं। मेथिलीन डाइक्लोराइड (डाइक्लोरोमेथिन) CH_2Cl_2 40.1° सें० पर क्वथित होने वाला द्रव है। यह विलायक के रूप में उपयोग होता है।

क्लोरोफार्म (ट्राइक्लोरोमेथिन) $CHCl_3$ एक द्रव है जिसका क्वथनांक 61.2° सें० है। इसे विलायक के रूप में तथा शल्य-प्रक्रिया में नार्कोसिस के रूप में उपयोग किया जाता है।

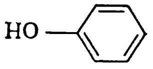
कार्बन टेट्राक्लोराइड (टेट्राक्लोरोमेथिन) CCl_4 एक अत्यधिक अदाह्य द्रव है जिसका क्वथनाँक 76.8° सें० है। इसे विलायक के रूप में वनस्पतियों से वसा एवं तैल निकालने में, वस्त्रों से चिकनाई के धब्बे उतारने में तथा अग्नि-शामकों में उपयोग किया जाता है।

डाइफ्लुओरो डाइक्लोरोमिथेन (फ्रिऑन – 12) CF_2Cl_2 एक द्रव है जिसका क्वथनांक 29.8° सें०। यह आविष है तथा सामान्य ताप पर धातुओं के साथ प्रतिक्रिया नहीं करती। वाष्पित होकर यह ऊष्मा का बड़ी मात्रा में अवशोषण करती है। यह प्रशीतन उपकरणों में (अन्य फ्रिऑन – पालिफ्लुहोरोक्लोरोहाइड्रोकार्बनों – की भाँति) तथा विलायक के रूप में ऐरोसॉल बनाने में भी उपयोग की जाती है।

वाइनिल क्लोराइड $CH_2=CH-Cl$ ऐथिलिन का अवकलज है। यह एक रंगहीन गैस है। एसिटिलीन के साथ हाइड्रोजन क्लोराइड को युग्मित करके इसे प्राप्त किया जाता है। इसका बहुकलन सरलता से हो जाता है तथा इसे पालिवाइनिल क्लोराइड के उत्पादन में प्रयुक्त किया जाता है।

टेट्राफ्लुओरोएथिलीन CF_2-CF_2 एक रंगहीन गैस है। यह फ्रिऑन – 22 (CHF_2Cl) के ताप – अपघटन से प्राप्त होती है और फ्लुओरो प्लास्टिक के उत्पादन में प्रयुक्त होती है (पृ० 199)।

हाइड्रोकार्बन के हैलोजेन अवकलज ऐसे विषैले रासायनिक पदार्थों के संयोजन में सम्मिलित होते हैं, जो हानिकारक कीट-पतंगों (कीट-नाशक) तथा पौधों के लिये संक्रामक कवकों (कवकनाशी) का विनाश करने की रासायनिक विधि हैं।

55. ऐल्कोहॉल एवं फ़ीनॉल. ऐल्कोहॉल उन संतृप्त या असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों के अवकलज हैं जिनके अणुओं में हाइड्राक्सिल ग्रुपों द्वारा एक या अधिक हाइड्रोजन पर परमाणुओं का प्रतिस्थापन हो जाता हैं*। उदाहरणतया, मेथिल ऐल्कोहाल (मेथैनाल) CH_3-OH मिथेन CH_4 का हाइड्राक्सिल अवकलज है, ऐथिल ऐल्कोहॉल (ऐथैनाल) CH_3-CH_2-OH एथेन CH_3-CH_3 का अवकलज है। ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों के अवकलज, जिनके बेंजीन रिंग में OH ग्रुप होता है, फीनाल कहलाते हैं। उदाहरणतया, फीनाल C_6H_5-OH (या ), बेन्जीन C_6H_6 का अवकलज, फीनाल कक्षा का साधारणतम प्रतिनिधि है।

जल के अणुओं की भाँति (दे० भाग 1, विभाग 70) निम्न ऐल्कोहॉल के अणु एक दूसरे के साथ हाइड्रोजन आबन्धों द्वारा जुड़े होते हैं। अतएव, ये संगुणित द्रव हैं, और हाइड्रोकार्बनों, जिनके ये अवकलज हैं, तथा अन्य कार्बनिक पदार्थों, जिनका संयोजन तथा आण्विक द्रव्यमान समान है, परन्तु जिनमें हाइड्रोक्सिल ग्रुप विद्यमान नहीं है, की तुलना में इनका क्वथनांक अधिक उच्च होता है। नियमतः, सामान्य अवस्थाओं में फीनाल क्रिस्टल होते हैं।

ऐल्कोहॉल तथा फीनाल का एक साधारण गुण इनके हाइड्रोक्सिल ग्रुप हाइड्रोजन गतिशीलता है। उदाहरणतया, क्षारीय धातु के साथ ऐल्कोहॉल की अभिक्रिया के फलस्वरूप यह हाइड्रोजन धातु द्वारा प्रतिस्थापित हो जाती है, तथा ठोस पदार्थ, ऐल्कोहॉलेट, प्राप्त होते हैं जो ऐल्कोहॉल में विलेय हैं। इसका उदाहरण है:

$$\underset{\text{ऐथिल ऐल्कोहॉल}}{2CH_3-CH_2-OH} + 2Na \rightarrow \underset{\text{सोडियम ऐल्कोहालेट (ऐथिलेट)}}{2CH_3-CH_2-ONa} + H_2\uparrow$$

अंत में, यह अभिक्रिया अम्लों से लवणों के निर्माण की भाँति है, परन्तु ऐल्कोहॉलेट अत्यधिक क्षीण अम्लों के लवणों होने के कारण जल द्वारा पूर्णतः जलापघटित हो जाते

---

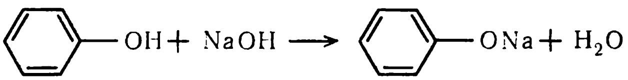
* ऐल्कोहाल में चक्रिक ऐल्केन के अवकलज (जैसे, चक्रिक हैक्सानॉल $C_6H_{11}OH$ – चक्रिक हैक्सेन C_6H_{12} का अवकलज) और ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों के अवकलज जिनमें बेंजीन रिंग में नहीं, अपितु पक्ष शृँखला में OH ग्रुप होता है (जैसे ऐरोमैटिक बेंजीन ऐल्कोहॉल $C_6H_5-CH_2-OH$ टालूईन $C_6H_5-CH_3$ का अवकलज है) आते हैं।

हैं और पुनः ऐल्कोहॉल एव क्षार बनाते हैं :

$$CH_3 - CH_2 - ONa + H_2O \rightarrow CH_3 - CH_2 - OH + NaOH$$

यही कारण है कि क्षारों के जलीय विलयनों के साथ ऐल्कोहॉल की अभिक्रिया के फलस्वरूप कोई भी ऐल्कोहॉलेट नहीं बनता है।

फीनाल में, ऐरोमैटिक बेंजीन रिंग के प्रभाव से हाइड्राक्सिल ग्रुप हाइड्रोजन की गतिशीलता अधिक होती है। ये न केवल क्षारीय धातुओं के साथ, अपितु ऐल्कोहॉल के विपरीत, क्षारों के साथ भी अभिक्रिया करके धातु अवकलज – फीनॉलेट – बनाते हैं।



फीनाल **सोडियम फीनालेट**

ऐल्कोहॉलेट के विपरीत, फीनालेट जल द्वारा विघटित नहीं होते हैं, परन्तु क्षीण अम्लों तथा प्रबल क्षारकों के लवणों की भाँति, जलीय विलयनों में अंशतः जलापघटित हो जाते हैं और इनकी अभिक्रिया क्षारीय होती है। कार्बोनिक अम्ल द्वारा भी फीनॉलेट से फीनाल प्रतिस्थापित हो जाती है।

ऐल्कोहॉल अनिवार्यतः विद्युत-अपघट्य नहीं होते हैं। ऐथिल ऐल्कोहॉल का वियोजन स्थिराँक लगभग 10^{-18} है, जबकि जल का वियोजन स्थिरांक लगभग 10^{-16} है, अर्थात् जल की अपेक्षा ऐथिल ऐल्कोहॉल अधिक क्षीण अम्ल है। फीनाल का वियोजन स्थिरांक कुछ अधिक है (1.3×10^{-10})।

अम्लों से अभिक्रिया करके ऐल्कोहॉल तथा फीनाल एस्टर बनाते हैं, जैसे :

$$CH_3 - O\boxed{H + HO} - NO_2 \rightleftarrows CH_3 - O - NO_2 + H_2O$$

मेथिल ऐल्कोहॉल नाइट्रिक अम्ल **नाइट्रिक अम्ल का मेथिल एस्टर (मेथिलनाइट्रेट)**

कार्बनिक अम्लों के साथ ऐल्कोहॉल व फीनाल द्वारा बने एस्टर विशेष महत्व रखते हैं (दे० विभाग 59)।

ऐल्कोहॉल सदृश् हाइड्रोकार्बनों की अपेक्षा अधिक सरलता से उपचयित हो जाते हैं। यहाँ एल्डिहाइड या कीटोन बनते हैं (पृ० 180)।

मेथिल ऐल्कोहॉल या मेथैनॉल CH_3OH एक रंगहीन द्रव है जिसका क्वथनांक $64.5°$ सें० है। यह अत्यधिक विषैला है : इसे थोड़ी-सी मात्रा में भी खाने से व्यक्ति अंधा हो जाता है, तथा इसकी अधिक मात्रा प्राण घातक भी सिद्ध हो जाती है। मेथिल ऐल्कोहॉल के बड़े पैमाने पर संश्लेषण उच्च दाब (20 – 30 MPa) तथा ताप (400° सें०) पर उत्प्रेरक की उपस्थिति में (90% ZnO एवं 10% Cr_2O_3)

कार्बन डाइग्रॉक्साइड व हाइड्रोजन से किया जाता है :

$$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH$$

लकड़ी के शुष्क ग्रासवन में भी मेथिल ऐल्कोहॉल प्राप्त होती है; इसीलिये इसे लकड़ी ऐल्कोहॉल भी कहते हैं। इसे विलायक एवं ग्रन्य कार्बनिक पदार्थों को बनाने में प्रयोग किया जाता है।

ऐथिल ऐल्कोहॉल या ऐथैनॉल CH_3CH_2OH (क्वनांक 78.4° सें०) कार्बन संश्लेषण के ग्राधुनिक उद्योग में एक ग्रत्यन्त महत्वपूर्ण मूल पदार्थ है। यह बहुत ही प्राचीन समय से ग्रनेक शर्करायुक्त पदार्थों जैसे द्राक्ष-शर्करा या ग्लूकोस से बनाया जाता रहा है। ये शर्करायुक्त पदार्थ "किण्वन" द्वारा ऐथिल ऐल्कोहॉल में रूपांतरित हो जाते हैं। यह किण्वन खमीर कवक से बनने वाले किण्वों (एन्ज़ाइम) से होता है। यह ग्रभिक्रिया निम्न सूत्र द्वारा घटती है :

$$\underset{\text{ग्लूकोस}}{C_6H_{12}C_6} \longrightarrow \underset{\text{ऐथिल ऐल्कोहॉल}}{2C_2H_5OH} + 2CO_2 \uparrow$$

उदाहरणतया, ग्लूकोस द्राक्ष-रस में स्वतंत्र ग्रवस्था में होता है जिसका किण्वन होने पर 8 से 16% ऐल्कोहॉल वाली द्राक्ष मदिरा प्राप्त होती है।

ऐल्कोहॉल के उत्पादन के लिये मूल पदार्थ बहुशर्करा स्टार्च (पृ० 189) हो सकता है जो उदाहरणतया, ग्रालू के ट्यूबर में, राई, गेहूँ ग्रौर भक्का के कणों ग्रौर धान्य में विद्यमान होती है। स्टार्च को शर्करा पदार्थों (ग्लूकोस) में परिवर्तित करने के लिये सर्वप्रथम इसका जलापघटन होता है। इसके लिये ग्राटे या संदलित ग्रालू को गर्म जल के साथ द्रवदाह करके इसका शीतन किया जाता है। इसके पश्चात्, इसमें माल्ट – संकुरित जौ कण, जिन्हें पहले सूखा कर जल में पीसा जाता है – डालते हैं। माल्ट में डायस्टेस (एन्ज़ाइमों का सम्मिश्रण) होता है जो स्टार्च के शर्कराकरण में उत्प्रेरक का कार्य करता है। शर्कराकरण के पूर्ण हो जाने पर प्राप्त होने वाले द्रव में खमीर डाला जाता है तथा इसकी एन्ज़ाइम (जिमेस) ऐल्कोहॉल बनाती है। इसका ग्रासवन करके पुर्न-ग्रासवन द्वारा परिशुद्ध किया जाता है।

वर्तमान समय में, ग्रन्य बहुशर्करा – सेलूलोस, जो लकड़ी का मुख्य भाग बनाती है – का भी शर्कराकरण किया जाता है। इसके लिये ग्रम्लों की विद्यमानता में सेलूलोस का जलापघटन किया जाता है (उदाहरणतया, 0.7-1.5MPa दाब पर 150 – 170° सें० ताप पर 0.1 – 5% सल्फ्यूरिक ग्रम्ल के साथ बुरादे की ग्रभिक्रिया की जाती है)। इसके उत्पाद में भी ग्लूकोस होता है तथा खमीर की मदद से इसका ऐल्कोहॉल में किण्वन हो जाता है (जलापघटित ऐल्कोहॉल)।

ग्रंत में, ऐथिलीन से कृत्रिम विधि द्वारा एथिल ऐल्कोहाल बनायी जा सकती है।

कुल अभिक्रिया में एथिलीन में जल डाला जाता है (उत्प्रेरक की उपस्थिति में) :

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3 - CH_2 - OH$$

गत वर्षों में सोवियत संघ में ऐथिलीन से एथिल ऐल्कोहॉल के संश्लेषण कारखाने लगाये गये हैं, तथा लकड़ी से ऐल्कोहॉल के उत्पादन में वृद्धि हुई है। इस प्रकार खाद्य पदार्थों की बहुत अधिक मात्रा में बचत करने में सफलता प्राप्त हुई है।*

ऐसी ऐल्कोहॉल के अतिरिक्त, जिनमें अणुओं में एक हाइड्रोक्सिल ग्रुप होता है (एकल परमाणुक ऐल्कोहॉल) ऐसी ऐल्कोहॉल भी ज्ञात हैं जिनके अणुओं में अनेक हाइड्रोक्सिल ग्रुप होते हैं (बहुपरमाणुक ऐल्कोहॉल)।

इसके उदाहरण हैं: द्विपरमाणुक ऐल्कोहॉल ऐथिलीन ग्लाइकोल तथा त्रिपरमाणुक ऐल्कोहॉल ग्लिसरीन (ग्लाइसेरॉल)

$$\begin{array}{cc} CH_2 - & CH_2 \\ | & | \\ OH & OH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{ccc} CH_3 - & CH - & CH_2 \\ | & | & | \\ OH & OH & OH \end{array}$$

ऐथिलीन ग्लाइकोल   ग्लिसरीन

ऐथिलीन ग्लाइकोल तथा ग्लिसरीन उच्च क्वथनांक वाले द्रव हैं जिनका स्वाद मीठा है एवं ये किसी भी अनुपात में जल में विलेय हैं। ऐथिलीन ग्लाइकोल प्रतिहिम के अंश के रूप में प्रयुक्त की जाती है, यानी वे पदार्थ जिनका हिमांक निम्न होता है एवं जो शीत प्रदेशों में मोटर गाडियों व वायुयानों के विकिरकों में जल के स्थान पर प्रयुक्त होते हैं। ऐथिलीन ग्लाइकोल का जलीय विलयन 58% केवल $-50°$ सें० पर हिमीभूत होता है। संश्लिष्ट रेशा लावसन (डेक्रॉन या टेरीलीन, पृ० 203) बनाने में भी ऐथिलीन ग्लाइकोल प्रयुक्त किया जाता है। यह अत्यधिक विषैला है।

ऐथिलीन ग्लाइकोल तथा ग्लिसरीन के नाइट्रिक ईथर, जिनके कम प्रचलित नाम

$$\begin{array}{cc} CH_2 - & CH_2 \\ | & | \\ ONO_2 & ONO_2 \end{array} \quad \text{और} \quad \begin{array}{ccc} CH_2 - & CH - & CH_2 \\ | & | & | \\ ONO_2 & ONO_2 & ONO_2 \end{array}$$

नाइट्रोऐथिलीन ग्लाइकोल तथा नाइट्रोग्लिसरीन है, प्रबल विस्फोटक हैं तथा इन्हें डायेनामाइट बनाने में प्रयुक्त किया जाता है।

---

*5 500 टन शुष्क बुरादे से (यानी एक वर्ष में एक मध्यम आरा-मशीन से प्राप्त होने वाले बुरादे की मात्रा से) 790 टन ऐल्कोहॉल (100% उत्पाद तक अपचयित) प्राप्त हो सकता है। इस प्रकार 3 000 टन गेहूँ या 10 000 टन आलू की बचत होती है।

12—2645

फिनॉल C_5H_5OH रंगहीन क्रिस्टल बनाती है जिनका गलनांक 41° सें० है। इसकी विशिष्ट गंध होती है तथा इसमें पूतिरोधी गुण होते हैं (यानी रोगाणुनाशी गुण – जो हानिकारक सूक्ष्म जीवों के विकास को रोकते हैं)। हम पहले ही बता चुके हैं कि ऐल्कोहॉल की अपेक्षा फीनॉल में हाइड्रक्सिल हाइड्रोजन के अम्लीय गुण अधिक प्रबल हैं। धातु द्वारा इस हाइड्रोजन का प्रतिस्थापन न केवल क्षारीय धातुओं के साथ अभिक्रिया में होता है, बल्कि क्षारों के साथ अभिक्रिया में भी होता है। इसी कारणवश्, फीनॉल कार्बोलिक अम्ल भी कहलाती है।

फीनॉल कोलतार में विद्यमान होती है, तथा बेंजीन से कृत्रिम विधि द्वारा प्राप्त की जाती है। इसकी बहुत अधिक मात्रा औषधियों, रंजकों, प्लास्टिक (फीनालिक प्लास्टिक, पृ० 203) के संश्लेषण में और पैट्रोलियम स्नेहक तैल के परिष्करण में प्रयुक्त की जाती है।

56. ईथर. ईथर कार्बनिक यौगिक हैं जिनके अणु ऑक्सीजन परमाणु द्वारा युग्मित दो हाइड्रोकार्बन मूलकों से बने होते हैं। ये प्रायः उत्प्रेरक की मदद से समान या विभिन्न ऐल्कोहॉलों के दो अणुओं से जल का एक अणु पृथक करके बनाये जाते हैं। उदाहरणतया :

$$C_2H_5 - \boxed{OH + H}O - C_2H_5 \rightarrow C_2H_5 - O - C_2H_5 + H_2O$$

एथिल ऐल्कोहॉल एथिल एल्कोहॉल डाइएथिल ईथर

$$CH_3 - \boxed{OH + H}O - C_2H_5 \rightarrow CH_3 - O - C_2H_5 + H_2O$$

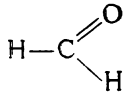
मेथिल एल्कोहॉल एथिल एल्कोहॉल मेथिल-एथिल ईथर

अधिकाँश ईथर द्रव होते हैं जो जल में लगभग अविलेय हैं। रासायनिक अर्थ में ये काफ़ी अक्रिय हैं: ऐल्कोहॉल के विपरीत इनमें कोई गतिशोल हाइड्रोजन नहीं होती, इसीलिये ये धात्विक सोडियम के साथ अभिक्रिया नहीं करते; एस्टर के विपरीत (दे० विभाग 59), ये जलापघटित नहीं होते हैं। सर्वाधिक महत्वपूर्ण ईथर डाईएथिल ईथर $(C_2H_5)_2O$ है – जो एक गतिशील द्रव है जिसकी विशिष्ट गंध है तथा क्वथनांक 35.6° सें० है। विलायक के रूप में इसका प्रयोग काफी प्रचलित है, तथा चिकित्सा में इसे नार्कोसिस के लिये और कुछ औषधियों के घटक के रूप में भी उपयोग किया जाता है।

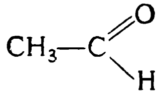
57. ऐल्डिहाइड और कीटोन. इन यौगिकों के अणुओ में द्वि-संयोजी कार्बोनिल ग्रुप होता है: $>C=O$। ऐल्डिहाइडों में यह एक H परमाणु और एक हाइड्रोकार्बन मूलक* के साथ जुड़ा होता है, तथा कीटोन में दो हाइड्रोकार्बन मूलकों के साथ जुड़ा

---

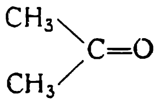
* फार्मिक एल्डिहाइड में, कार्बोनिक ग्रुप दो हाइड्रोजन परमाणुओं के साथ जुड़ा होता है।



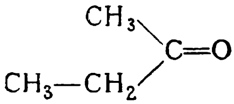
फार्मिक ऐल्डिहाइड



ऐसिटिक ऐल्डिहाइड

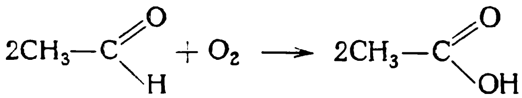


डाइमेथिल कीटोन



मेथिल-एथिल कीटोन

ऐल्डिहाइड तथा कीटोन दोनों में ही कार्बोनिल ग्रुप की विद्यमानता इनके गुणों में नियत समानता को रेखांकित करती है। हालाँकि, इनमें विभेद भी होते हैं जो इस तथ्य के साथ सम्बंधित है कि ऐल्डिहाइड अणुओं में कार्बोनिल ग्रुप का एक आबन्ध हाइड्रोजन को जोड़ने में प्रयुक्त होता है। इसीलिये इनमें एक विशेष ऐल्डिहाइड प्रकार्य ग्रुप $-C\begin{smallmatrix}/\!\!/O\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$ (या $-CH=O$) होता है। ऐल्डिहाइड इस ग्रुप की हाइड्रोजन के मूल्य पर शीघ्रता से उपचयित हो जाते हैं तथा कार्बेक्सिल अम्ल में रूपांतरित हो जाते हैं (दे० अग्रिम विभाग)। उदाहरणतया, एसिटिक ऐल्डिहाइड के उपचयित होने से ऐसिटिक अम्ल बनता है जिसका औद्योगिक एवं घरेलू उपयोग काफ़ी प्रचलित है :



ऐसिटिक ऐल्डिहाइड ऐसिटिक अम्ल

शीघ्रता से उपचयित हो जाने के गुण के कारणवश ऐल्डिहाइड काफ़ी तीव्र अपचायक हैं; इस के आधार पर ये कीटोनों से काफ़ी भिन्न होते हैं जो काफ़ी अधिक कठिनता से उपचयित होते हैं। उदाहरणतया, ऐल्डिहाइड सिल्वर (I) आक्साइड का धात्विक सिल्वर में अपचयन कर देती है ("सिल्वर दर्पण" अभिक्रिया – सिल्वर पात्र की दीवारों पर निक्षेपित हो जाती है तथा दर्पण की परत बनाती है) और कॉपर (II) ऑक्साइड को कॉपर (I) ऑक्साइड* में अपचयित कर देती है :

---

*इन अभिक्रियाओं में सिल्वर (I) ऑक्साइड को प्रायः जलीय अमोनिया के पारदर्शी विलयन के स्वरूप में प्रयुक्त किया जाता है। इस प्रकार के विलयन में सम्मिश्र

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + Ag_2O \longrightarrow CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} + 2Ag$$

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + 2CuO \longrightarrow CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} + Cu_2O$$

इन अवस्थाओं में कीटोनों का उपचयन नहीं होता है, इसीलिये ये दोनों अभिक्रियाएँ गुणात्मक अर्थ में प्रयुक्त होती हैं जिससे ऐल्डिहाइडों व कीटोनों में विभेद किया जा सके।

ऐल्डिहाइड व कीटोन सदृश ऐल्कोहॉलों का उपचयन करके प्राप्त किये जा सकते हैं, अर्थात् जिन ऐल्कोहॉलों में समान कार्बनिक संरचना और कार्बन परमाणु पर समान हाइड्रोक्सिल ग्रुप होता है जो प्राप्त होने वाले ऐल्डिहाइडों या कीटोनों में कार्बोनिल ग्रुप बनाता है। उदाहरणतया :

$$\underset{\text{एथिल ऐल्कोहल}}{3CH_3-CH_2OH} + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{ऐसिटिक ऐल्डिहाइड}}{3CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix}} + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

$$\underset{\text{आइसोप्रोपिल ऐल्कोहल}}{5CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H-CH_3} + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 5CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

डाइमेथिल कीटोन (ऐसिटोन)

फॉर्मिक ऐल्डिहाइड, या फॉर्मऐल्डिहाइड $CH_2=O$ – तीव्र अप्रिय गंध वाली गैस है जो जल में भली प्रकार विलेय है। इसमें पूतिरोधी तथा चर्म शोधन गुण होते हैं।

यौगिक $[Ag(NH_3)_2]OH$ विद्यमान होता है। कॉपर (II) ऑक्साइड टार्टरिक अम्ल के साथ इसके सम्मिश्र यौगिक के विलयन के स्वरूप में (फ़ेहलिंग विलयन – एक नीला विलयन) प्रयुक्त किया जाता है; कॉपर (I) ऑक्साइड लाल अवसाद के रूप में अवक्षेपित हो जाती है; तथा अभिकारक का नीला रंग लुप्त हो जाता है।

फार्मऐल्डिहाइड का जलीय विलयन (प्राय: 40%) फार्मेलिन कहलाता है। इसे विसंक्रमण, शारीरीय निर्मितियों के परिरक्षण तथा बोने से पूर्व बीजों के विवेचन में काफ़ी अधिक उपयोग किया जाता है। फार्मऐल्डिहाइड की काफी अधिक मात्रा फीनॉल-फार्मऐल्डिहाइड रेजिन बनाने में प्रयुक्त होती है (पृ० 202)। मेथिल ऐल्कोहॉल का उत्प्रेरकीय रूप से वायु की ऑक्सीजन के द्वारा या डिहाइड्रोजनीकरण (हाइड्रोजन का पृथक्करण) द्वारा उपचयन करके फार्मऐल्डिहाइड प्राप्त की जाती है:

$$2CH_3-OH+O_2 \rightarrow 2CH_2=O+H_2O$$

$$CH_3-OH \rightarrow CH_2=O+H_2$$

जब गर्म उत्प्रेरकों पर से मेथिल ऐल्कोहॉल की वाष्प (सर्वप्रथम वायु के साथ सम्मिश्रण के रूप में) गुज़ारी जाती है, तो ये अभिक्रियाएँ घटती हैं।

एसिटिक ऐल्डिहाइड, या एसिटेल्डिहाइड, $CH_3-CH=O$, निम्न क्वथनांक वाला पारदर्शी द्रव है (क्वथनांक 21° सें०)। इसकी सड़े हुये सेबों जैसी विशिष्ट गंध होती है तथा यह जल में विलेय है। औद्योगिक पैमाने पर इसे मरक्यूरी (II) लवणों की उपस्थिति में, उत्प्रेरक के रूप में, एसिटिलीन में जल डाल कर तैयार किया जाता है:

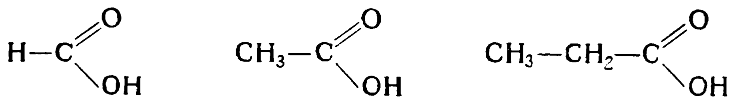
$$\underset{\text{ऐसिटिलीन}}{CH\equiv CH+H_2O} \xleftarrow{Hg^{2+}} \underset{\text{ऐसिटिक ऐल्डिहाइड}}{CH_3-CH=O}$$

यह अभिक्रिया, जिसका व्यावहारिक महत्व वहुत अधिक है, म० कुचेरोव (1850-1911) द्वारा ज्ञात हुई। ऐसिटिक ऐल्डिहाइड का ऐसिटिक अम्ल में उपचयन किया जा सकता है। इसे अनेक अन्य संश्लेषण क्रियाओं में भी उपयोग किया जाता है। ऐसिटोन, या डाइमेथिल कीटोन, $CH_3-CO-CH_3$, विशिष्ट गंध वाली एक रंगहीन गैस है जिसका क्वथनांक 56.2° सें० है। यह जल में किसी भी अनुपात में विलीन हो जाती है। यह अनेक कार्बनिक पदार्थों के लिये बहुत अच्छा विलायक है। यह पेन्ट, लैकर, तथा वार्निश उद्योग, कुछ प्रकार के कृत्रिम तंतुओं के उत्पादन, भंजन न होने वाले कार्बनिक काँच, चलचित्र फिल्मों, धुंआ रहित पाउडर के उत्पादन में, और एसिटिलीन (सिलिंडरों में) को विलीन करने में प्रयुक्त होता है।

अनेक कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण के लिये मूल पदार्थ के रूप में भी ऐसिटोन प्रयोग प्रकया जाता है।

58. कार्बोक्सिलिक अम्ल. इन यौगिकों की विशेषता इनके सदृश अणुओं में कार्बोक्सिलिक ग्रुपों (कार्बोक्सिल) $-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$, या अधिक सरल $-COOH$, की विद्य-

मानता है, जो यौगिकों की इस कोटि का प्रकार्य ग्रुप है। इन अम्लों के उदाहरण ई :



फार्मिक अम्ल ऐसिटिक अम्ल प्रोपेनाइक अम्ल

इन सूत्रों से स्पष्ट है कि सम्मिश्र कार्बोक्सिल ग्रुप कार्बोनिल $-C \lessdot^{O}$ तथा हाइड्रॉक्सिल $-OH$ ग्रुपों से बना है। आखिरी ग्रुप कार्बोनिल ग्रुप के प्रभाव से ऐल्कोहॉल के हाइड्रॉक्सिल ग्रुप से काफी भिन्न है तथा इसमें हाइड्रोजन जलीय विलयन में धनायन के रूप में पृथक होती है। कार्बोक्सिलिक अम्लों का विद्युत-अपघट्य वियोजन होता है, उदाहरणतया,

$$CH_3-COOH \rightleftarrows CH_3-COO^- + H^+$$

बनाते हैं :

$$CH_3-COOH + NaOH \longrightarrow CH_3-COONa + H_2O$$

सोडियम
ऐसिटेट

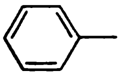
कार्बोक्सिलिक अम्ल क्षीण अम्ल होते हैं, अतः इनके लवणों का उत्क्रमणीय जल जलापघटन होता है। अणु में कार्बोक्सिल ग्रुपों की सँख्या पर निर्भर करते हुये कार्बोक्सिलिक अम्ल एक क्षारकीय, द्विक्षायकीय, आदि अम्लों में विभाजित किये गये हैं।

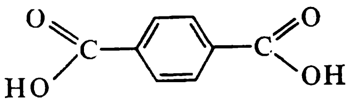
अकार्बनिक अम्लों की भाँति, कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐल्कोहॉल के साथ एस्टर बनाते हैं (अग्रिक विभाग दे०) तथा इस रूप में ये प्रायः प्राकृतिक पदार्थों में पाये जाते हैं।

ऐसिटिक अम्ल CH_3-COOH (निर्जलीय) तीक्ष्ण उत्तेज्य गंध वाला द्रव है जिसका क्वथनांक 118.1° सें० है। –16.7° सें० पर यह एक क्रिस्टलीय पिंड में प्रशीतित हो जाता है जो हिम से मिलता-जुलता है (100%, या "हिमानी" ऐसिटिक अम्ल)। यह किसी भी अनपात में जल में विलीन हो जाता है। इसका काफी विस्तृत पमाने पर उपयोग मसाले व परिरक्षक के रूप में होता है। घरेलू उपयोग के लिये यह 80% (सिरके का सार) व 9% (सिरका) जलीय विलयन के रूप में बेचा जाता है। बहुत वर्षों से ज्ञात प्राकृतिक या मदिरा सिरका ऐसिटिक अम्ल-युक्त एक उत्पाद है जो दाक्ष-मदिरा के अम्लीकरण (खट्टा करना) के समय प्राप्त होता है (मदिरा में विद्यमान ऐथिल ऐल्कोहॉल के सूक्ष्मजीवविज्ञानी उपचयन के फलस्वरूप)। ऐसिटिक अम्ल अनेक संश्लेषण क्रियाओं में तथा विलायकों के रूप में भी प्रयुक्त होता है। वर्तमान समय में, घरेल तथा तकनीकी ऐसिटिक अम्ल मख्यतः

एसिटिलीन से प्राप्त किया जाता है—एसिटिलीन में कुचेरोव अभिक्रिया के अनुसार (ऊपर दे०) जल डाल कर प्राप्त होने वाले ऐसिटेल्डिहाइड का उपचयन किया जाता है।

उच्च वसा अम्ल. ये अम्ल संतृप्त व असंतृप्त कार्बोक्सिलिक अम्ल हैं जिनमें 16, 18, या अधिक कार्बन परमाणुओं से बनी सरल कार्बन परमाणु शृंखला है; प्राकृतिक वसों में इस प्रकार के अम्ल होते हैं (अग्रिम विभाग दे०)। इनमें सर्वाधिक महत्वपूर्ण संतृप्त अम्ल निम्न हैं: पामिटिक अम्ल $C_{15}H_{31}COOH$, या $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ तथा स्टिऐरिक अम्ल $C_{17}H_{35}COOH$, या $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, तथा असंतृप्त अम्ल $C_{17}H_{33}COOH$, या ओलीक अम्ल $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ भी। उच्च संतृप्त अम्ल मोम जसे पदार्थ होते हैं, तथा असंतृप्त अम्ल द्रव (वनस्पति तेल की भाँति) होते हैं। उच्च वसा अम्लों के सोडियम व पोटशियम लवण साबुन कहलाते हैं (जैसे, $C_{17}H_{35}COONa$—सोडियम स्टिऐरेट, $C_{15}H_{31}COOK$—पोटैशियम पामिटेट, आदि)। सोडियम साबुन ठोस होते हैं, तथा पोटैशियम साबुन द्रव होते हैं।

बेंजोइक अम्ल $C_{16}H_5-COOH$, या  COOH ऐरोमैटिक श्रेणी का सरलतम एकक्षारकीय अम्ल है। यह रंगहीन क्रिस्टल (प्लेट) बनाता है जिसका गलनांक 121.5° सें० है। यह पूतिरोधी है। यह खाद्य पदार्थों के परिक्षण के लिये तथा अनेक कार्बनिक संश्लेषण में भी प्रयुक्त होता है। ऑक्सैलिक अम्ल $HOOC-COOH$ साधारणतम द्वि-क्षारकीय कार्बोक्सिलिक अम्ल है। यह एक क्रिस्टलीय पदार्थ है (निर्जलीय अम्ल का गलनांक 189° सें० है, और डाइहाइड्रेट $C_2H_2O_4\cdot 2H_2O$ का गलनांक 101.5° सें० है)। यह जल में विलेय है और विषैला है। यह पोटैशियम हाइड्रोजन लवण के रूप में अनेक पौधों में विद्यमान होता है। इसे कपड़ों को रंगने में प्रयुक्त किया जाता है। टेरेफ्थैलिक अम्ल $HOOC-C_6H_4-COOH$ ऐरोमैटिक श्रेणी का द्वि-क्षारकीय कार्बोक्सिलिक अम्ल है। इसका संरचनात्मक सूत्र है:



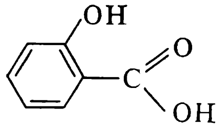
संश्लिष्ट तंतु लवसान (देरीलिन, डैक्रान) (दे० विभाग 63) टेरेफ्थेलिक अम्ल व ऐथिलीन ग्लाइकोल (दे० विभाग 55) से बनाया जाता है।

लैक्टिक अम्ल

$$\begin{array}{c} CH_3-CH-COOH \\ | \\ OH \end{array}$$

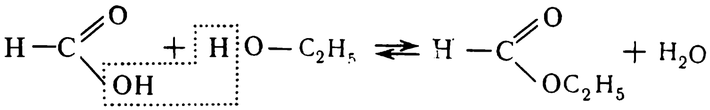
मिश्रित प्रकार्य ग्रुपों वाले यौगिकों का उदाहरण है—यह अम्ल तथा ऐल्कोहॉल (ऐल्कोहॉल-अम्ल) के गुण प्रदर्शित करता है। यह विशेष जीवाणुओं द्वारा शर्करायुक्त पदार्थों के लैक्टिक किण्वन से बनता है। यह खट्टा

दुग्ध, खट्टी गोभी के लवण-जल, तथा गीले चारे में होता है। सलिसिलिक ग्रम्ल $HO-C_6H_4-COOH$ ऐरोमैटिक श्रेणी में लैक्टिक ग्रम्ल का तुल्यरूप है। इसकी संरचना निम्न है:

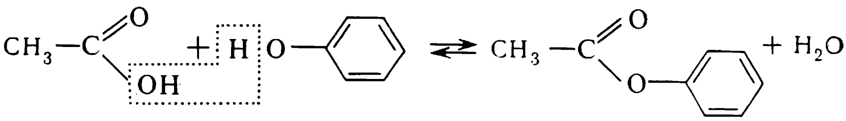


यह मिश्रित प्रकार्य ग्रुपों वाले यौगिकों में से एक है—यह ग्रम्ल तथा फिनॉल के (एक फिनॉल-ग्रम्ल) गुण प्रदर्शित करता है। यह पूतिरोधी है। यह (विशेषतः इसके लवण ग्रौर एस्टर) ग्रौषधी तथा कई ग्रन्य संश्लेषणों में प्रयुक्त होता है।

59. कार्बोक्सिलिक ग्रम्ल एस्टर. वसा. ऐल्कोहॉल या फिनॉल के साथ कार्बोक्सिलिक ग्रम्ल की ग्रभिक्रिया के उत्पाद एस्टर होते हैं। उदाहरणतया,



फार्मिक ग्रम्ल **ऐथिल ऐल्कोहल** **फार्मिक ग्रम्ल का ऐथिल एस्टर (फार्मेट)**



ऐसिटिक ग्रम्ल **फिनाल** **ऐसिटिक ग्रम्ल का फेनिल एस्टर (फेनिल ऐसिटेट)**

किसी ग्रम्ल ग्रौर ऐल्कोहॉल (या फिनॉल) से एस्टर के बनने की ग्रभिक्रिया एस्टरीकरण ग्रभिक्रिया कहलाती है। इसका उत्प्रेरण हाइड्रोजन ग्रायनों द्वारा हो जाता है, तथा इसीलिये खनिज ग्रम्लों की विद्यमानता में ग्रभिक्रिया त्वरित हो जाती है।

ऐस्टर जल में ग्रविलेय (या लगभग ग्रविलेय) होते हैं, लेकिन कार्बनिक विलायकों में विलीन हो जाते हैं। इनके विलयन विद्युत के सुचालक नहीं हैं।

ईथर के विपरीत, एस्टर एक निश्चित गति से जल द्वारा वियोजित हो जाते हैं—ग्रम्ल ग्रौर ऐल्कोहॉल (या फिनॉल) को बनाते हुये ये पुनः जलापघटित हो जाते हैं।

ग्रतएव, जैसा ऊपरी ग्रभिक्रियाग्रों के समीकरणों में दिखाया गया है, एस्टरीकरण उत्क्रमणीय है तथा गतिज संतुलन की स्थिति प्राप्त कर लेता है। किसी भी उत्प्रेरक की भाँति, हाइड्रोजन के ग्रायन (दे० भाग 1, विभाग 60) न केवल एस्टरीकरण ग्रभिक्रिया को त्वरित करते हैं, बल्कि जलापघटन की उत्क्रमणीय ग्रभिक्रिया भी

त्वरित करते हैं। अतः, एस्टरीकरण में संतुलन खनिज अम्ल की उपस्थिति में अधिक शीघ्रता से होता है।

एस्टरों का जलापघटन हाइड्रोऑक्साइड आयनों से बढ़ जाता है। जब क्षारों के साथ गर्म किया जाता है तो एस्टर वियोजित होकर ऐल्कोहॉल (या फिनॉल) तथा अम्ल का एक लवण बनाते हैं:

$$CH_2-C\!\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OC_2H_5\end{matrix} + NaOH \longrightarrow CH_3-C\!\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow ONa\end{matrix} + C_2H_5OH$$

ऐसिटिक अम्ल का ऐथिल एस्टर (ऐथिल ऐसिटेट)   सोडियम ऐसिटेट

एस्टरों के क्षारीय जलापघटन की अभिक्रिया साबुनीकरण अभिक्रिया कहलाती है।

कुछ एस्टर कृत्रिम रूप से बनाये जाते है तथा मिष्टान्न बनाने में, मृदु पेय बनाने में, और सुगन्ध उद्योग में "फलों का सार" नाम से इनका उपयोग काफी प्रचलित है। सेलुलॉइड तथा अन्य प्लास्टिकों के विलायकों के रूप में आइसोएमिल एसिटेट (नाशपाती का तेल) किया जाता है।

वसा. प्राकृतिक प्राणि एवं वनस्पति वसा (अन्तिम को प्रायः तेल कहते) हैं) उच्च वसा अम्लों (दे० गत अध्याय) और त्रिपरमाण्विक ऐल्कोहॉल ग्लिसरीन से बने एस्टरों के मिश्रण हैं। ग्लिसरीन और स्टिएरिक अम्ल के एस्टर का बनना नीचे दिखाया गया है:

$$\begin{matrix} CH_2-OH & HO-CO-C_{17}H_{35} & & CH_2-O-CO-C_{17}H_{35} \\ & & & | \\ CH-OH & +\ HO-CO-C_{17}H_{35} & \longrightarrow & CH-O-CO-C_{17}H_{35} + 3H_2O \\ & & & | \\ CH_2-OH & HO-CO-C_{17}H_{35} & & CH_2-O-CO-C_{17}H_{35} \end{matrix}$$

ठोस वसों के संयोजन में मुख्यतः संतृप्त (पामिटिक तथा स्टिऐरिक अम्लों के और द्रवित वनस्पति तेलों के एस्टर, एवं असंतृप्त (ओलीक) अम्लों के एस्टर होते हैं। हाइड्रोजन (उत्प्रेरक के रूप में निकैल की उपस्थिति में) द्रवित वसों को ठोस वसों में रूपांतरित कर देती है, क्योंकि असंतृप्त अम्लों के एस्टरीकृत अणुओं में कार्बन परमाणुओं के बीच द्विआबन्ध के स्थान पर हाइड्रोजन का संलगन हो जाता है। इस प्रक्रिया को वसों का हाइड्रोजनीकरण या पिंडन कहते है, तथा यह, उदाहरणतया, वनस्पति तेलों से मार्जरीन, मक्खन का अनुकल्प, प्राप्त करने में प्रयुक्त होती है।

सभी एस्टरों की भांति, वसों का जलापघटन होता है (साबुनीकरण)। वसों का जलापघटन जो स्वयं धीरे-धीरे होता है, सजीव प्राणियों में बनने वाले प्रबल अम्लों

तथा एन्जाइमों द्वारा उत्प्रेरित होता है। क्षार भी वसों के जलापघटन को सरल कर देते हैं।

जब किसी वसा का जलापघटन निष्क्रिय या ग्रम्लीय माध्यम में होता है, तो उत्पाद के रूप में ग्लिसरीन ग्रौर ऊपर्युक्त ग्रम्ल प्राप्त होते हैं। क्षारीय माध्यम में जलापघटन होने पर उत्पाद के रूप में स्वयं स्वतंत्र ग्रम्लों के स्थान पर स्वतंत्र ग्रम्लों के लवण – साबन (गत ग्रध्याय दे०) प्राप्त होते हैं।

कुछ तेल, जैसे ग्रलसी का तेल, ग्लिसरीन ग्रॉर ग्रसंतृप्त उच्च ग्रम्लों के एस्टरों से बने होते हैं जिनके प्रत्येक ग्रणु में दो या तीन द्विग्राबन्ध होते हैं ("ग्रत्यधिक संतृप्त" या "बहुसंतृप्त" वसा ग्रम्ल)। ऐसे तेल वायु में उपचयित हो जाते हैं तथा किसी समतल पर लगाये जाने पर ठोस ग्रौर दढ़ परत बनाते हैं। इन्हें सूखने वाले तेल कहते हैं। सूखने की प्रक्रिया को तीव्र करने के लिये इन तेलों में शुष्कता प्रेरक डाल कर क्वथन किया जाता है। शुष्कता प्रेरक धातुग्रों के ग्रॉक्साइड हैं (कोबाल्ट, मैंगनीज, या लेड), जो परत निर्माण प्रक्रिया में उत्प्रेरक का कार्य करते हैं। तेल पेन्ट के निर्माण में प्रयुक्त किया जाने वाला सूखने वाला तेल इस प्रकार प्राप्त किया जाता है।

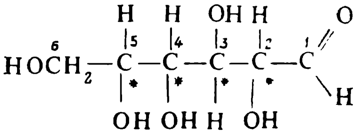
वसों के ग्रनेक तकनीकी उपयोग हैं। लेकिन इनका विशेषत: ग्रत्यन्त महत्वपूर्ण उपयोग मानव व जंतुग्रों के ग्राहार का, कार्बोहाइड्रेट (दे० ग्रग्रिम ग्रध्याय) ग्रौर प्रोटीनों (दे० विभाग 62) के ग्रतिरिक्त, एक ग्रावश्यक भाग है। राष्ट्रिय ग्रर्थनीति के लिये एक बहुत महत्वपूर्ण समस्या इंजीनियरी में खाद्य वसों का प्रयोग रोकना तथा इनका ग्रभोज्य पदार्थों द्वारा प्रतिस्थापन करना है।

60. कार्बोहाइड्रेट. शर्करा या जलापघटन में शर्करा में परिवर्तित पदार्थ कार्बोहाइड्रेट कहलाते हैं। कार्बोहाइड्रेट वनस्पति तथा प्राणि उद्गम वाले उत्पाद हैं। प्रोटीन व वसों के ग्रतिरिक्त, ये मानव ग्रौर जंतुग्रों के ग्राहार के ग्रत्यन्त महत्वपूर्ण भाग हैं। इनमें से ग्रनेक तकनीकी मूल पदार्थ के रूप में प्रयुक्त किये जाते हैं। कार्बोहाइड्रेग्रों को मोनोसैकराइड, डाइसैकराइड ग्रौर पॉलिसैकराइड में विभाजित किया गया है।

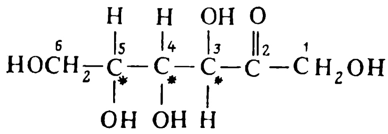
मोनोसैकराइड सरलतम कार्बोहाइड्रेट हैं। इनका जलापघटन नहीं होता, जल इन्हें ग्रधिक सरल कार्बोहाइड्रेटों में वियोजित नहीं कर सकता।

$C_6H_{12}O_6$ ग्लूकोस या द्राक्ष शर्करा सर्वाधिक महत्वपूर्ण मोनोसैकराइड है। यह मीठे स्वाद वाले क्रिस्टल बनाते हैं जो जल में शीघ्रता से विलीन हो जाते हैं। यह दाक्ष रस, ग्रनेक फलों ग्रौर मानव तथा जंतुग्रों के रूधिर में होती है। शारीरिक कार्य, मुख्यत:, ग्लूकोस के उपचयित होने के फलस्वरूप प्राप्त होने वाली ऊर्जा के कारण ही होता है।

ग्लूकोस एक षष्टपरमाण्विक ऐल्डिहाइड-ऐल्कोहॉल है; जिसकी संरचना निम्न सूत्र की मदद से व्यक्त की जा सकती है:



ग्लूकोज



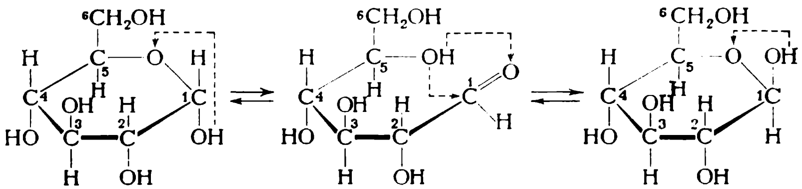
फ्रक्टोज

ग्लूकोस पॉलिसैकराइड और सेलुलोस के जलापघटन (एन्जाइमों व खनिज अम्लों की प्रक्रिया के प्रभाव से) के फलस्वरूप प्राप्त होता है। इसे उच्च ऊष्मी आहार या औषधियों के रूप में, कपड़े के परिष्करण में, और दर्पण के निर्माण में अपचायक के रूप में प्रयुक्त किया जाता है।

$C_6H_{12}O_6$ फ्रक्टोज, या फल शर्करा, एक मोनोसैकराइड है जो अनेक फलों व सरस फलों के रस में ग्लूकोस के साथ विद्यमान होता है। यह ग्लूकोस की तुलना में बहुत अधिक मीठी होता है। शहद में इन दोनों मोनोसैकराइडों का मिश्रण होता है। यह एक षष्ट-परमाण्विक कीटोन-ऐल्कोहॉल है; इसकी संरचना ऊपर दिये गये सूत्र से व्यक्त होती है।

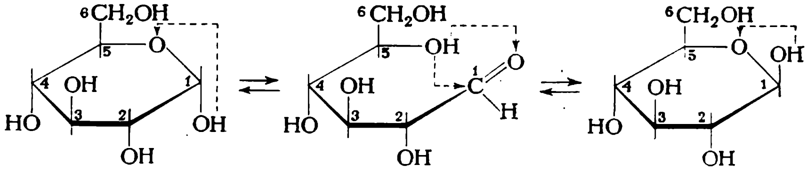
ग्लूकोस और फ्रक्टोस के सूत्र इन मोनोसेकराइडों के लिये विशिष्ट कार्बन शृँखलाओं में असममित (पृ० 153) कार्बन परमाणुओं पर (तारा-चिंहित) H परमाणुओं और OH ग्रुपों की सापेक्षिक आकाशीय क्रम-व्यवस्था दिखाते हैं।

मोनोसैकराइड, चूंकि ऐल्डिहाइड—या कीटोन-ऐल्कोहॉल हैं, मिश्रित प्रकार्य ग्रुपों के यौगिक हैं। ऐल्कोहॉल हाइड्रॉक्सिल ग्रुपों और ऐल्डिहाइड या कीटोन कार्बोनिल ग्रुपों के बीच अन्तराआण्विक अभिक्रियाओं की सम्भावना इनकी प्रकृति को और अधिक जटिल बना देती है। इसके परिणामस्वरूप, मोनोसैकराइड न केवल सरल-शृंखला स्वरूप में, अपितु चक्रिक स्वरूप में भी अभिक्रियाओं में विद्यमान होती है तथा भाग लेती है। मोनोसैकराइड की कार्बन शृँखला, उदारणतया ग्लूकोस, की रचना (पृ० 146) "चंगुल" जैसी हो सकती है (नीचे दे० सूत्र "स"); कार्बोनिल ग्रुप वाला प्रथम कार्बन परमाणु पांचवें कार्बन परमाणु पर ऐल्कोहाल ग्रुप के समीप पहुंचता है; ग्रुप OH से हाइड्रोजन परमाणु H कार्बोनिल ऑक्सीजन पर पहुँच जाता है (जैसा बिन्दु तीर की मदद से दिखाया गया है), जबकि पाँचवें कार्बन परमाणु पर ऑक्सीजन प्रथम (कार्बेनिल) के साथ मिल जाता है (इसे भी बिन्दु तीर की मदद से दिखाया गया है)। इसके फलस्वरूप, ऑक्सीजन परमाणुयुक्त छः सदस्यों वाला रिंग बन्द हो जाता है। इस प्रकार, ग्लूकोस के दो चक्रिक स्वरूप, α—और β—, प्राप्त होते हैं, जो प्रथम कार्बन परमाणु (जो रिंग में असममित बन जाता है) पर परमाणु H और ग्रुप OH की भिन्न आकाशीय क्रम-व्यवस्था रखते हैं। इसे संदर्श सूत्रों की मदद से दिखाया जा सकता है:



ग्लूकोज चक्रिक अल्फा-स्वरूप ग्लूकोज सरल-श्रंखला कार्बोनिल स्वरूप ग्लूकोज चक्रिक बीटा-स्वरूप

प्राय: अधिकांशत: संदर्श सूत्र और अधिक सरल विधि से लिखे जाते हैं, जिसके अनुसार रिंग बनाने वाले H और उनके साथ आबन्धित के प्रतीकों C को प्रयुक्त नहीं किया जाता :



ग्लूकोज अल्फा-स्वरूप ग्लूकोज सरल श्रंखला स्वरूप ग्लूकोज चक्रिक बीटा-स्वरूप

चक्रिक स्वरूपों के सूत्रों से स्पष्ट है कि (बिन्दु तीर) प्रथम कार्बन परमाणु पर ग्रुप से रिंग की आक्सीजन पर परमाणु का व्युत्क्रमणीय संक्रमण सम्भव है। रिंग खुल जाता है, तथा सरल-शृंखला स्वरूप बन जाता है।

प्राकृतिक क्रिस्टलीय ग्लूकोस (द्राक्ष शर्करा) चक्रिक अल्फा स्वरूप है (मोनोहाइड्रेट का गलनांक 83° सें० है. और निर्जलीय स्वरूप का गलनांक 146° सें० है)। जल में विलीन होने पर यह सरल शृंखला स्वरूप में रूपांतरित हो जाता है, जैसा ऊपर के सूत्र में दिखाया गया है, और इस स्वरूप में से गुजर कर बीटा स्वरूप में आ जाता है; सभी स्वरूपों के बीच गतिज संतुलन स्थापित हो जाता है। क्रिस्टलीय अवस्था में भी बीटा स्वरूप पृथक किया जा सकता है '(इसका गलनांक 148°-150° सें० है)। जलीय विलयन में, यह एक संतुलन तंत्र भी बनाती है जिसमें सभी स्वरूप विद्यमान होते हैं। सरल शृंखला स्वरूप केवल विलयनों में ही, वह भी बहुत कम मात्रा में (प्रतिशत का मात्र अंश) पाया जाता है, और इसे स्वतंत्र अवस्था में पृथक नहीं किया जा सका है।

यौगिकों के समावयवी स्वरूप, जो एक दूसरे में रूपांतरित हो जाते हैं, चलाववावी स्वरूप, या चलावयव, कहलाते हैं और इनकी विद्यमानता चलावयवता की परिघयना कहलाती है; यह कार्बनिक यौगिकों में बहुत प्रचलित है।

डाइसैकराइड वे कार्बोहाइड्रेट हैं जो जल के साथ खनिज अम्लों की उपस्थिति में

या एन्जाइमों के प्रभाव में जलापघटित हो जाते हैं तथा दो मोनोसेकराइड अणुओं में वियोजित हो जाते हैं।

चुकंदर या इक्षु-शर्करा $C_{12}H_{22}O_{11}$ सर्वाधिक महत्वपूर्ण डाइसैकराइड है। यह शर्करा-चुकंदर से बनती है (जिसमें शुष्क पदार्थ का 28% शर्करा होती है)। अथवा इसे इक्षु-शर्करा से प्राप्त किया जाता है। जहाँ से इसका नाम शर्करा आया है)। यह भूर्ज के रस व मैपिल वृक्ष में, और कुछ फलों में भी होती है। शर्करा एक बहुमूल्य खाद्य पदार्थ है। यह ग्लूकोस के अणु और फ्रक्टोस के अणु में जलापघटित हो जाती है (इन मोनोसैकराइडों से प्राप्त होने वाला मिश्रण प्रतिलोमित शर्करा कहलाता है):

$$\underset{\text{शर्करा}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{ग्लूकोस}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{फ्रक्टोज}}{C_6H_{12}O_6}$$

पॉलिसैकराइड – ये कार्बोहाइड्रेट मोनो – तथा डाइसैकराइडों से बहुत भिन्न होते है – इनका कोई मीठा स्वाद नहीं होता और ये जल में अविलेय होते हैं। ये जटिल उच्च-आण्विक यौगिक है जो अम्लों या एन्जाइमों के उत्प्रेरकीय प्रभाव से जलापघटित हो जाते हैं और सरलतर पॉलिसैकराइड बनाते हैं, फिर डाइसैकराइड, तथा फिर अन्त में मोनोसैकराइडों के बहुत अधिक (लाखों में) अणु बनाते हैं। पॉलिसैकराइडों के सर्वाधिक महत्वपूर्ण प्रतिनिधि स्टार्च और सेललोस हैं। इनके अणु $C_6H_{10}O_5$ इकाईयों से बने है। ये ग्लूकोस अणुओं के छः सदस्य चक्रिक स्वरूपों, जिनका जल अणु लुप्त हो गया है, के अवशेष हैं। अतः, स्टार्च व ग्लूकोस दोनों का संयोजन सामान्य सूत्र $C_6H_{10}O_5$ से व्यक्त होता है। इन पॉलिसैकराइडों के गुणों में भिन्नता का कारण इन्हें बनाने वाले मोनोसैकराइड अणुओं की आकाशीय समावयवता है। ग्लकोस के अल्फा स्वरूपों की इकाईयां स्टार्च बनाती हैं, और ग्लूकोस के बीटा स्वरूपों की इकाईयां सेललोस बनाती हैं (कार्बनिक रसायन की पाठ्य-पुस्तक दे०)।

स्टार्च $(C_6H_{10}O_5)_x$ – स्टार्च एक श्वेत (सूक्ष्मदर्शी में कणिकायित) पाउडर है जो शीत जल में अविलेय है; गर्म जल में यह फूल जाता है और कोलॉइडी विलयन बनाता है (स्टार्च पेस्ट); आयोडिन के साथ प्रक्रिया करने पर यह नीला हो जाता है (एक लाक्षणिक अभिक्रिया)। स्टार्च के अणुओं का आकार एकसमान नहीं होता – इनमें x का मूल्य सैकड़ों से 1 000-5 000 तथा अधिक भी हो सकता है।

स्टार्च पौधों की पतियों में प्रकाश संश्लेषण के परिणामस्वरूप बनता है। यह "संचय के रूप में" ट्यबरों, मलों, और कणों में निक्षेपित होता है। मानव तथा जंतुओं के पाचन-पथ में स्टार्च जलापघटित हो कर ग्लूकोस में रूपांतरित हो जाता है और जीव द्वारा इसका स्वांगीकरण हो जाता है।

उद्योग में, स्टार्च को ग्लकोस में परिवर्तित करने के लिये स्टार्च का (शर्करीकरण प्रक्रिया) तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ कई घंटों तक क्वथन किया जाता है (स्टार्च

के शर्करीकरण पर सल्फ्यूरिक अम्ल के प्रभाव की खोज सन् 1811 में रूसी वैज्ञानिक क० किरचहौफ ने की थी)। विलयन से अम्ल पृथक करने के लिये इसमें चाक डाली जाती है, जो अम्ल के साथ अविलेय कैल्सियम सल्फेट बनाती है। फिल्टरन करके सल्फेट को पृथक कर लिया जाता है और विलयन का वाष्पण कर लिया जाता है। स्टार्च मोलासे नामक प्राप्त होने वाले गाढ़े मीठे पदार्थ में ग्लूकोस के अतिरिक्त स्टार्च जलापघटन के उत्पाद काफी अधिक मात्रा में होते हैं। मोलासे मिष्टान्न बनाने में, तथा अनेक तकनीकी कार्यों में प्रयुक्त होते हैं।

शुद्ध ग्लूकोस प्राम्त करने के लिये स्टार्च को अधिक समय तक उबाला जाता है जिससे स्टार्च पूर्णतया ग्लूकोस में परिवर्तित हो जाता है। निष्प्रभावन और फिल्टरन के पश्चात् प्राप्त होने वाले विलयन को तब तक संघनित किया जाता है जब तक इससे ग्लूकोस के क्रिस्टलों का अवक्षेपण आरम्भ नहीं हो जाता।

यदि शुष्क स्टार्च को 200-260° सें० तक गर्म किया जाये तो यह अंशतः वियोजित हो जाता है और इसके फलस्वरूप डेक्सट्रीन नामक मिश्रण प्राप्त होता है, जो स्टार्च की तुलना में कम जटिल पॉलिसैकराइड होता है। इसे कपड़ों के परिष्करण और सरेस बनाने में प्रयुक्त किया जाता है। सेंकी गई रोटी पर चमकदार पर्पटी बनने का, और स्टार्च लगे कपड़े की चमक का कारण डेक्सट्रीन में स्टार्च का रूपांतरण है।

सेलूलोस $(C_6H_{10}O_5)_x$ – एक रेशामय पदार्थ है, जो वनस्पति कोशिकाओं के कोशों का मख्य भाग है। सैलूलोस अणु में x का मान प्रायः लगभग 3 000 होता है, लेकिन यह 6 000 से 12 000 तक भी हो सकता है। सर्वाधिक शुद्ध प्राकृतिक सेल सेलूलोस – सूती तंतु – में 85 से 90 प्रतिशत सेलूलोस होता है। मृदु दारू कोटि के काठ में लगभग 50 प्रतिशत सेलूलोस होता है (काठ में ग्लूकोस के अतिरिक्त इसके संयत पदार्थ होते हैं जिनमें सर्वाधिक महत्वपूर्ण निम्न हैं: लिग्निन – बेंजीन श्रेंणी के अनेक एसोमैटिक ऑक्सीजन-युक्त यौगिकों से बना प्राकृतिक पालिमर; और हैमीसेल-लोस – सेलूलोस के सम्बन्धी अन्य पॉलिसैकराइड)।

सेलूलोस बहुत महत्व रखता है। इतना कहना उपयुक्त होगा कि सूती कपड़ा बनाने में सूती रेशों की बहुत ही विशाल मात्रा प्रयुक्त की जाती है। सेलूलोस कागज व गत्ता बनाने में उपयोग किया जाता है, और रासायनिक प्रक्रियाओ की मदद से इससे अनेक प्रकार के उत्पाद बनाये जा सकते हैं, जैसे कृत्रिम रेशे, प्लास्टिक, वार्निश, धूमरहित पाउडर, और ऐथिल ऐल्कोहॉल (दे० पृ० 176)।

काठ से सेलूलोस को पृथक करने की सर्वाधिक प्रचलित औद्योगिक विधि उच्च ताप व दाब पर कैल्सियम हाइड्रोजन सल्फाइट $Ca(HSO_3)_2$ के साथ काठ के मज्जे की अभिक्रिया करना है। काठ के वियोजित हो जाने पर इसमें विद्यमान लिग्निन विलयन में प्रवेश कर जाती है, और सेलूलोस अपरिवर्तित रहता है। इसके बाद सेलूलोस विलयन से पृथक कर लिया जाता है, इसे जल द्वारा धोकर और फिर सूखा कर आगे प्रक्रिया

के लिये भेज दिया जाता है। इस प्रकार प्राप्त किया गया सेललोस प्रायः सल्फाइड सेललोस कहलाता है।

सेलूलोस जल, डाइएथिल ईथर, और एथिल ऐल्कोहाल में विलीन नहीं होता है, तनु अम्लों के प्रभाव से वियोजित भी नहीं होता है, तथा क्षारकों और क्षीण उपचायकों के प्रभाव के प्रति स्थायी रहता है।

सांद्रित सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ शीत प्रक्रिया के फलस्वरूप सेललोस इसमें विलीन हो कर श्यान विलयन बनाता है। यदि इस विलयन को जल की अतिरेक मात्रा में डाल दिया जाये तो ऐमिलॉइड नामक एक श्वेत पत्रकी उत्पाद प्राप्त होता है जो अं अंशतः जलापघटित सेलूलोस होता है। आयोडिन के साथ इसकी अभिक्रिया के परिणाम के आधार पर यह स्टार्च जैसा है (नीला रंग, सेलूलोस ऐसी अभिक्रिया नहीं करता)। यदि अनकटे कागज को थोड़ी देर तक सांद्रित सल्फ्यूरिक अम्ल में डबो कर तुरंत प्रक्षालित कर लिया जाये तो इस प्रकार बनने वाला ऐमिलॉइड कागज रेशों को दृढ़ कर देगा और इसे अधिक सघन व पक्का बना देगा। पार्चमेंट कागज बनाने की यही विधि है। खनिज अम्लों के सांद्रित विलयनों के साथ सेलूलोस की दीर्घ प्रक्रिया के बाद इसे गर्म करने पर इसका वियोजन हो जाता है जिसके फलस्वरूप प्राप्त होने वाला उत्पाद ग्लूकोस होता है।

सेलूलोस अणुओं में ऐल्कोहाल हाइड्रॉक्सिल ग्रुप होते हैं: प्रत्येक ग्लकोस अवशेष में तीन ऐसे ग्रप होते हैं, तथा सेललोस का सूत्र यह $[C_6H_7O_2(OH)_3]_x$ हो सकता है। अतएव, इससे इथर और एस्टर – दोनों ही वनाये जा सकते हैं।

सेललोस व नाइट्रिक अम्ल के एस्टरों – सेललोस नाइट्रैट (नाइट्रोसेललोस) – का संयोजन सूत्र निम्न हो सकता है: $[C_6H_7O_2(OH)_2(ONO)]_x$, $[C_6H_7O_2(OH)(ONO_2)_2]_x$ और $[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_x$। इनका प्रयोग धूमरहित पाउडर (पाइरॉक्सिलिन), सेललॉइड, नाइट्रोलैकर, इत्यादि वनाने में किया जाता है। सेलूलोस के ऐसिटिक अम्लीय एस्टरों (सेलूलोस ऐसिटेट या ऐसिटेल सेलूलोस), उदाहरणतया, $[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_x$ का प्रयोग अदाहन फोग्राफी और सिनेमा फिल्म, अनेक पारदर्शी प्लास्टिक, और लैकर बनाने में किया जाता है।

कृत्रिम रेशे में सेलूलोस का रासायनिक संश्लेषण बहुत अधिक महत्व रखता है (दे० पृ० 204)।

सेलूलोस से कृत्रिम रेशा प्राप्त करने की तीन विधियाँ हैं: विस्कोस, ऐसीटेट, और कॉपरअमोनिया विधियां।

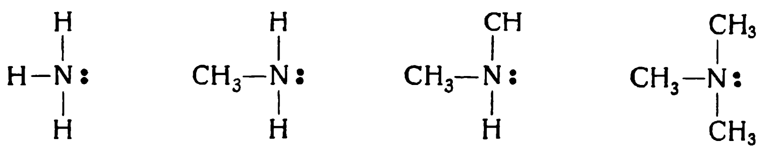
विस्कोस विधि में, सेलूलोस की प्रक्रिया पहले सोडियम हाइड्रोऑक्काइड के साथ की जाती है, और फिर कार्बन डाइसल्फाइड के साथ की जाती है। इस प्रकार प्राप्त होने वाला नारंगी पदार्थ, जिसे जेन्थोजनेट कहते है, सोडियम हाइड्रोऑक्साइड के

क्षीण विलयन में विलीन किया जाता है जिसके फलस्वरूप विस्कोस प्राप्त होता है। अन्तिम को बल द्वारा महीन छिद्रों वाले विशेष ढक्कनों में से गुजारा जाता है (स्पिनरेट और अवक्षेपण बाथ में इकट्ठा किया जाता है जिसमें सल्फ्यूरिक अम्ल का जलीय विलयन होता है। सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ अभिक्रिया के फलस्वरूप, क्षार निष्क्रियित हो जाता है, तथा विस्कोस वियोजित हो कर कार्बन डाइसल्फाइड पृथक कर देता है और कुछ आपरिवर्तित संयोजन वाले सेलूलोस के चमकीले रेशे बनाता है। ये विस्कोस रेशे हैं (विस्कोस रेयॉन)।

ऐसीटेट विधि में, ऐसीटोन में सेलुलोस ऐसीटेट के विलयन को स्पिन रेटों में से गर्म वायु के प्रति प्रवाह की ओर बल द्वारा निकाला जाता है। ऐसीटोन वाष्पित हो जाता है, और विलयन की धाराएँ बहुत ही महीन धागों—ऐसीटेट रेशों—में रूपांतरित हो जाती हैं।

कापर-अमोनिया विधि कम प्रचलित है। इस विधि में, सेलूलोस का एक लाक्षणिक गुण प्रयुक्त किया गया है, यानी कापर (II) ऑक्साइड के अमोनिया विलयन $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ (श्वाइत्सर अभिकर्मक) में विलीन हो जाने की इसकी विशेषता। अम्लों की मदद से सेलूलोस पुनः इस विलयन से पृथक कर लिया जाता है। रेशे धागे प्राप्त करने के लिये कापर-अमोनिया विलयन को स्पिनरेटों में से बल द्वारा गुज़ार अवक्षेपण बाथ में लाया जाता है, जिसमें अम्लीय विलयन विद्यमान होता है।

61. ऐमीन. ये कार्बनिक यौगिक अमोनिया के अवकलज हैं। इन्हें अमोनिया अणु में हाइड्रोकार्बन मूलकों द्वारा एक, दो, या सभी तीनों हाइड्रोजन के परमाणुओं के विस्थापन के उत्पाद कहा जा सकता है:



अमोनिया मेथिल ऐमिन डाइमेथिलऐमीन त्रीमेथिलऐमीन

ऐमीन कार्बनिक क्षारक होते हैं। नाइट्रोजन परमाणु के स्वतंत्र (अयुग्मित) इलेक्ट्रानी युगल के कारण, इनके अणु अमोनिया के अणुओं की भाँति (भाग 1, पृ० 149) प्रोटोन ग्रहण कर सकते है, उदाहरणतया, जल या अम्ल के अणुओं से प्रोटोनों को पृथक करके उन्हें ग्रहण कर सकते हैं। ऐमीन जल के साथ मिश्रित हाइड्रोऑक्साइड बनाते हैं, और अम्ल के साथ प्रतिस्थापित अमोनियम लवण बनाते हैं:

$$CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{N}}: + H-O-H \longrightarrow \left[CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{N}}-H\right]^+ OH^-$$

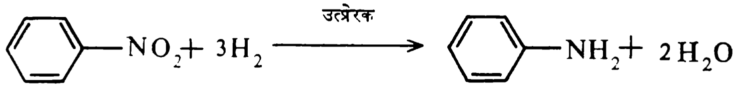
मेथिल अमोनियम हाइड्रोग्राक्साइड

$$CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{N}}: + H-Cl \longrightarrow \left[CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{N}}-H\right]^+ Cl^-$$

डाईमेथिल अमोनियम क्लोराइड

साधारण हाइड्रोकार्बन मूलक युक्त वसा श्रेणी के ऐमीन प्रोटीन विघटन के उत्पादों में पाये जाते हैं।

ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन मूलकों वाले ऐरोमैटिक ऐमीनों का बहुत अधिक ओद्योगिक महत्व हैं। इनमें सर्वाधिक महत्वपूर्ण ऐनिलीन है $-C_6H_5-NH_2$। इसे प्राप्त करने के लिये उत्प्रेरक की विद्यमानता में नाइट्रोबेंजीन का अपचयन किया जाता है।



नाइट्रोबैंजीन ऐनिलीन

इस अभिक्रिया को खोज सन् 1842 में न० जीनीन ने की थी, और इसे जीनीन अभिक्रिया कहते हैं। इस खोज का अधिमूल्यांकन करना कठिन है। अनेक नाइट्रोयौगिकों से समान विधि द्वारा प्राप्त ऐनिलीन व अन्य ऐरोमैचिक ऐमीन कई कृत्रिम रंजकों औषधियों, फोटोग्राफी अभिकर्मकों, प्लास्टिकों, विस्फोटक पदार्थों और अन्य बहुमूल्य वस्तुओं कों बनाने में प्रयुक्त किये जाते हैं।

निकोलाई निकोलाईयेवीच जीनीन, अग्रणीय रूसी रसायनज्ञ तथा कार्बनिक रसायनज्ञों के प्रसिद्ध कजान स्कूल के संस्थापक, का जन्म 1812 में हुआ। उनका वैज्ञानिक एवं शिक्षा-शास्त्रीय कार्य सर्वप्रथम कजान विश्वविद्यालय के साथ सम्बंधित रहा जहाँ 1842 में उन्होंने ऐनिलीन विरचन की अभिक्रिया की खोज की। स्वयं जीनीन द्वारा प्राप्त किये गये इस पदार्थ की थोड़ी-सी मात्रा विश्वविद्यालय के रसायन प्रयोगशाला में संभाल कर रखी हुई है। 1847 में जीनीन पीटर्सबर्ग चले गये जहाँ चिकित्सा और शल्य विभाग के अध्यक्ष वने, तथा 1865 में उन्हें रूसी विज्ञान अकादमी का सदस्य बना दिया गया।

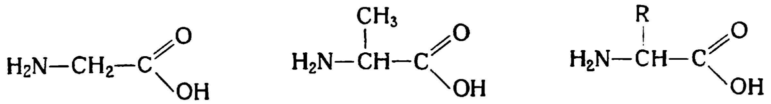
ऐनिलीन के संश्लेषण के अतिरिक्त, जीनीन ने अनेक अन्य कार्बनिक संश्लेषण बनाये जो बहुत अधिक व्यावहारिक महत्व रखते हैं।



निकोलाई निकोलाईयेविच जीनीन
(1812 — 1880)

जीनीन 1868 में संस्थापित रूसी रसायन सोसाइटी के प्रथम अध्यक्ष थे (वर्तमान समय में इस सोसाइटी का नाम सार्व-संघीय मेन्देलिफ रसायन सोसाइटी है) ।

62. ऐमीनो अम्ल तथा प्रोटीन. ऐमीनो अम्ल अत्यधिक जैव महत्व रखते हैं (ये मिश्रित प्रकार्य ग्रुपों वाले यौगिक हैं, जिनमें ऐमीनों की भाँति ऐमीनी ग्रुप $-NH_2$ होता है, तथा इसी के साथ-साथ, अम्लों की भाँति, कार्बोक्सिल ग्रुप $-COOH$ होता है। ऐमीनो अम्लों केउदाहरण के रूप में सरलतम यौगिक ऐमीनो ऐसीटिक अम्ल, या ऐलानिन है। इस प्रकार के अन्य प्राकृतिक ऐमीनों अम्लों की संरचना निम्न सूत्र द्वारा व्यक्त की जा सकती है (जहाँ हाइड्रोकार्बन मूलक है, जिसमें अनेक प्रकार्य ग्रुप विद्यमान हो सकते हैं) ।



ग्लाइसिन — ऐनिलीन — प्राकृतिक ऐमीनों अम्लों का सामान्य सूत्र

ऐमीनो अम्ल उभयधर्मी यौगिक होते हैं: ये क्षारकों के साथ (कार्बोक्सिल ग्रुप के मूल्य पर) और अम्लों के साथ (ऐमीनों ग्रुप के मूल्य पर) लवण बनाते हैं।

हाइड्रोजन आयन ऐमीनो अम्ल के कार्बेक्सिल से वियोजन के समय पृथक होकर अपने ऐमीनों ग्रुम में स्थानांतरित हो सकता है और इस प्रकार अमोनियम ग्रुप बनायेगा। अतएव, द्विध्रुवीय आयनों (अंतरालवण) के रूप में ऐमीनो अम्ल भी अभिक्रियाओं में विद्यमान होते हैं तथा उनमें भाग लेते हैं:

$$H_2N-\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{CH}}-COOH \rightleftarrows H_3\overset{+}{N}-\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{CH}}-COO^-$$

ऐमीनो अम्ल — **द्वि-ध्रुवीय आयन (अंतरावलण)**

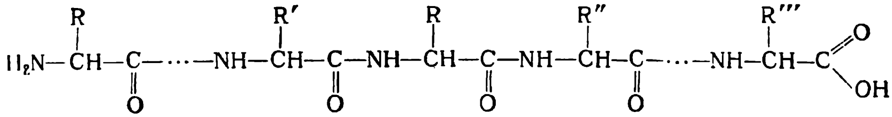
यही कारण है कि एक कार्बोक्सिल तथा एक ऐमीनो ग्रुप वाले ऐमीनो अम्लों के विलयनों की निष्क्रिय अभिक्रिया होती है।

प्रोटीनों के ग्रणु ऐमीनो ग्रम्लों से बने हुए होते हैं। खनिज लवणों, क्षारों, या एन्जाइमों के प्रभाव से सम्पूर्ण जलापघटन के पश्चात् प्रोटीन वियोजित होकर ऐमीनों ग्रम्लों के मिश्रण बनाते हैं।

प्रोटीन प्राकृतिक उच्च ग्राण्विक नाइट्रोजनयुक्त कार्बनिक यौगिक हैं। ये सभी जैव प्रक्रियाग्रों में परम महत्व रखते हैं, तथा जीवन-वाहक हैं। प्रोटीन जीव के सभी ऊतकों में, रूधिर में, ग्रौर ग्रस्थियों में होते हैं। एन्जाइम ग्रौर कई हॉर्मोन मिश्रित प्रोटीन हैं। त्वचा, केश, ऊर्ण, पिच्छ, शृंग, खुर, ग्रस्थियाँ, व प्राकृतिक रेशम के रेशे-सभी प्रोटीनों से बने हैं। कार्बोहाइड्रेट एवं वसा की भाँति, प्रोटीन ग्राहार का बहुत ही महत्वपूर्ण ग्रौर ग्रावश्यक भाग है।

प्रोटीनों में कार्बन, हाइड्रोजन, ग्रॉक्सीजन, नाइट्रोजन, ग्रौर प्राय: सल्फर, फास्फोरस एवं लोह सम्मिलित हैं। प्रोटीनों का ग्राण्विक द्रव्यमान बहुत ही ग्राधिक होता है: 1 500 से कई लाखों तक।

वर्तमान विज्ञान के लिये सर्वाधिक महत्वपूर्ण समस्या प्रोटीनों की संरचना तथा संश्लेषण है। गत कुछ दशकों में इस क्षेत्र में काफ़ी उन्नति हुई है। यह सिद्ध हो चुका है कि विशाल प्रोटीन ग्रणु बनाने वाले दसियों, सैकड़ों व हज़ारों ऐमीनो ग्रम्ल एक-दूसरे के साथ मिल जाते हैं ग्रौर उनके कार्बोक्सिल ग्रौर ऐमीनो ग्रुपों के मूल्य पर जल विसर्जित करते हैं। ऐसे ग्रणु की शृंखला की संरचना निम्न प्रकार व्यक्त की जा सकती है:



प्रोटीन ग्रणुग्रों में, $-CO-NH-$ परमाणुग्रों के ग्रुपों की ग्रनेक बार पुनरावृत्ति होती हैं। इन्हें ऐमाइड ग्रुप कहते हैं, तथा प्रोटीन रसायन में इनका नाम पेप्टाइड ग्रुप है। प्रोटीन, तदनुसार रूप से, प्राकृतिक उच्च-ग्राण्विक यौगिकों पॉलिऐमाइडों या पॉलिपेप्टाइडों के साथ सम्बंधित होते हैं।

प्रोटीनों की सम्पूर्ण विभिन्नता केवल 20 विभिन्न ऐमीनो ग्रम्लों द्वारा बनती है। प्रोटीनों को बनाने वाले ऐमीनो ग्रम्लों के ग्रवशेषों का एक दूसरे के साथ युग्मित होने का क्रम प्रत्येक प्रोटीन के लिये एकदम विशिष्ट होता है। इस क्रम को स्थापित करने की विधियाँ ज्ञात की जा चुकी हैं, तथा इसके परिणामस्वरूप कुछ प्रोटीनों की संरचना एकदम सुनिश्चित ज्ञात की जा चुकी है। इस क्षेत्र में सर्वाधिक ग्रसाधारण उपलब्धि ऐमीनों ग्रम्लों से सरलतम प्रोटीनों का संश्लेषण है। हम पहले ही बता चुके हैं कि वर्तमान शताब्दी के छठे व सातवें दशक में इंसुलिन हार्मोन ग्रौर राइबोन्यूक्लिएस एन्जाइम का संश्लेषण किया जा चुका था। ग्रतएव, नियमत: ग्रौर ग्रधिक जटिल प्रोटीनों के संश्लेषण की सम्भावना सिद्ध हो चुकी है।

63. **प्राकृतिक एवं संश्लिष्ट उच्च-आण्विक यौगिक (बहुलक).** उच्च-आण्विक यौगिक, या बहुलक अधिक आण्विक द्रव्यमान (सैकड़ों, हजारों, व लाखों की मात्रा में) वाले जटिल पदार्थ हैं जिनके अणु अनेक पुनरावृत प्रारम्भिक इकाइयों से बने हुए होते हैं; ये इकाइयाँ समान या विभिन्न सरल अणुओं – एकलक – के एक-दूसरे के साथ युग्मन के फलस्वरूप बनती हैं।

उच्च-आण्विक यॉगिक निम्न दो प्रक्रियाओं के फलस्वरूप बनते हैं: (अ) बहुलकन अभिक्रिया – एक प्रक्रिया जिसके फलस्वरूप निम्न-आण्विक यौगिक (एक एकलक) के अणु सहसंयोजी आबन्धों द्वारा एक दूसरे के साथ जुड़ कर एक नया पदार्थ बनाते हैं (बहुलक), जिसका आण्विक द्रव्यमान एकलक के द्रव्यमान से एक पूर्ण सँख्या गुना अधिक होता है; बहुलकन मुख्यतः बहु (द्वि या त्रि-) आबन्धों वाले यौगिकों के लिये विशिष्ट होता है; (ब) बहुसंघनन अभिक्रिया – दो या अधिक प्रकार्य ग्रुपों वाले निम्न-आण्विक यौगिकों से बहुलक के बनने की प्रक्रिया जिसमें इन ग्रुपों के मूल्य पर जल, अमोनिया तथा हाइड्रोजन हैलाइड जैसे पदार्थों का उत्सर्जन होता है; इस स्थिति में बहुलक की प्रारम्भिक इकाई का संयोजन मूल एकलक के संयोजन की अपेक्षा भिन्न होता है।

प्राकृतिक उच्च-आण्विक यौगिकों के उदाहरण हैं – उन प्रारम्भिक इकाईयों से बने स्टार्च व सेलूलोस जो मोनोसैकराइड (ग्लूकोस) के अवशेष हैं; तथा प्रोटीन जिनकी प्रारम्भिक इकाईयाँ ऐमीनो अम्ल अवशेष हैं; अन्य उदाहरण हैं – प्राकृतिक रबड़ एवं कूचुक (इसका वर्णन आगे किया गया है)।

संश्लिष्ट उच्च-आण्विक यौगिकों, या जिनका अन्य नाम संश्लिष्ट उच्च बहुलक है, का महत्व निरंतर बढ़ता जा रहा है। इनमें नाना प्रकार के पदार्थ सम्मिलित होते हैं जो प्रायः सरलता से प्राप्य और सस्ते मूल पदार्थों से बने होते हैं। ये प्लास्टिकों व संश्लिष्ट रेशों के निर्माण का आधार बनाते हैं; प्लास्टिक मिश्रित संयोजन होते हैं जिनये अनेक प्रकार के पूरक व अतिरिक्त पदार्थ डाले जाते हैं ताकि बहुलकों में आवश्यक तकनीकी गुण आ जाएँ। बहुलक तथा इन पर आधारित प्लास्टिक अनेक प्राकृतिक पदार्थों (जैसे, धातुओं, काठ, चमड़ा, सरेस, आदि) के बहुमूल्य प्रतिस्थापी हैं। संश्लिष्ट रेशे प्राकृतिक रेशों – रेशम, ऊर्ण तथा सूती – के साथ सफलतापूर्वक प्रतिस्पर्द्धा करते हैं। यहाँ इस बात पर बल देना आवश्यक है कि कई गुणों के आधार पर संश्लिष्ट बहुलकों से बने पदार्थ प्रायः प्राकृतिक पदार्थों की अपेक्षा अधिक उत्तम होते हैं। पूर्व निर्धारित गुणों वाले प्लास्टिक रेशें और अन्य यौगिक भी बनाये जा सकते हैं। इस प्रकार आधुनिक इंजीनियरिंग की कई समस्याओं, जिन्हे केवल प्राकृतिक पदार्थों को प्रयुक्त करके हल करना कभी-भी सम्भव नहीं था, का अब समाधान हो गया है। सोवियत संघ की अर्थ व्यवस्था के विकास की योजना के परिणामस्वरूप

संश्लिष्ट बहुलकों तथा इन पर आधारित कई पदार्थों के निर्माण का विकास निरंतर बढ़ता जा रहा है तथा अधिक प्रचलित हो रहा है ।*

बहुलकन रेजिन. इन यौगिकों में वे बहुलक सम्मिलित हैं जिन्हें मुख्यतः ऐथिलीन हाइड्रोकार्बनों या उनके अवकलजों के बहुलकन से बनाया गया है।

पॉलिऐथिलीन एक बहुलक है जो ऐथिलीन के बहुलकन, उदाहरणतया, 150-200° सें० पर 150-250 MPa पर संपीडित किया जाता है, से बना है (उच्च-दाब पॉलिऐथिलीन):

$$\ldots + CH_2 = CH_2 + CH_2 = CH_2 + CH_2 = CH_2 + \ldots \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \ldots - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - \ldots$$

पालिऐथिलीन

या अधिक संक्षेप में,

$$nCH_2 = CH_2 \longrightarrow (- CH_2 - CH_2)n$$

ऐथिलीन पालिऐथिलीन

बहुलकन अभिक्रिया को इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है कि यह असंतृप्त यौगिक (इस स्थिति में ऐथिलीन) के अनेक अणुओं में द्वि-आबन्धों के खुल जाने और फिर इसके बाद इन अणुओं का एक-दूसरे के साथ युग्मित होकर एक एकल विशाल बृहदणु बनाने का परिणाम है। 'n' मात्रा बहुलकन की कोटि कहलाती है, तथा यह बृहदणु बनाने वाले एकलकों की सँख्या व्यक्त करती है। ऐथिलीन का बहुलकन ऑक्सीजन की थोड़ी-सी मात्रा (0.05 – 0.1%) द्वारा आरम्भ हो जाता है।

ऐसे उत्प्रेरक ज्ञात किये जा चुके हैं जो निम्न दाब पर ऐथिलीन का बहुलकन कर देते हैं। उदाहरणतया, त्रिऐथिल ऐलुमिनियम $(C_2H_5)_3Al$ तथा संयोजन में टाइटेनियम (IV) क्लोराइड $TiCl_4$ (जाईगलेर उत्प्रेरक) की उपस्थिति में बहुलकन वायुमंडलीय दाब पर हो जाता है; क्रोमियम ऑक्साइड पर (फिलिप्स उत्प्रेरक) बहुलक 10 MPa दाब पर बन जाता है (माध्यम दाब पालिऐथिलीन)।

पॉलिऐथिलीन एक संतृप्त हाइड्रोकार्बन है जिसका आण्विक द्रव्यमान 10 000 से 400 000 तक होता है। यह एक मोम-जैसा कठोर पदार्थ है जिसका गलनांक 110 से 125° सें० तक होता है; यह रंगहीन तथा महीन परतों में अर्धपारदर्शी व घनी परतों में श्वेत रंग का होता है। इसमें रासायनिक स्थायित्व उच्च होता है; यह जलसह है, और इसकी गैस पारगम्यता निम्न होती है। इसका उपयोग वैद्युत रोधन पदार्थ के रूप में, पैकिंग पदार्थ के रूप में फिल्म बनाने में, हल्की अभंजनीय प्लेटें तथा बर्तन बनानें में, और रासायनिक उद्योग में होज़ व पाइप बनाने में किया जाता है। पॉलिऐ-

---

* सन् 1980 में यह 36 लाख टन से भी अधिक था।

थिलीन के गुण इसे बनाने की विधि पर निर्भर करते हैं; उदाहरणतया, निम्न-दाब पॉलिऐथिलीन (आण्विक द्रव्यमान 70 000 से 400 000) की तुलना में उच्च-दाब पॉलिऐथिलीन का घनत्व व आण्विक द्रव्यमान (10 000 से 45 000 तक) कम होता है जिमसे इसके तकनीकी गुणों पर प्रभाव पड़ता है। खाद्य पदार्थों के सम्पर्क में केवल उच्च-दाब पॉलिऐथिलीन ही लानी चाहिये, क्योंकि निम्न-दाब पॉलिऐथिलीन में उत्प्रेरक के अवशेष विद्यमान हो सकते हैं जो मानव के लिये हानिकारक भारी धात्विक यौगिक होते हैं।

पॉलिप्रोपिलीन ऐथिलीन के बाद आने वाला ऐल्कीन सजातीय प्रोपिलीन का बहुलक है:

$$\underset{\text{प्रोपिलीन}}{nCH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}} \rightarrow \underset{\text{पॉलिप्रोपिलीन}}{\ldots - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - \ldots}$$

यहाँ बहुलकन उत्प्रेरकों की उपस्थिति में होता है। बहुलकन अवस्थाओं पर निर्भर करते हुये, कई प्रकार की पॉलिप्रोपिलीन तैयार की जाती है जो बृहदणुओं की संरचना तथा, अतएव, अपने गुणों के आधार पर परस्पर भिन्नताएँ रखती हैं। देखने में यह रबड़ जैसा पिंड होता है जो कुछ-कुछ कठोर व प्रत्यास्थ होता है। उच्च गलनांक के आधार पर यह पॉलिऐथिलीन से भिन्न होता है। उदाहरणतया, 80 000 से अधिक आण्विक द्रव्यमान वाली पॉलिप्रोपिलीन का 174 – 175° सें० पर गलन होता है। पॉलिप्रोपिलीन का उपयोग वैद्युत रोधन में, रक्षी फिल्म, पाइप, होज़, गिअर चक्र, अपकरणों के हिस्से, तथा उच्च-दृढ़ता वाले व रासायनिक रूप से स्थायी रेशे बनाने में किया जाता है। अन्तिम का उपयोग रज्जु, मत्स्य जाल तथा ऐसे ही अन्य पदार्थों के बनाने में किया जाता है। पॉलिप्रोपिलीन फिल्में पालिएथिलीन फिल्मों की तुलना मे काफी अधिक दृढ़ तथा अधिक पारदर्शी होती हैं। पॉलिप्रोपिलीन पैकिंग में रखे खाद्य पदार्थों का निर्जलीकरण किया जा सकता है, उन्हें पकाया और गर्म भी किया जा सकता है।

पॉलिस्टाइरीन स्टाइरीन के बहुलकन से बनती है:

$$\underset{\text{स्टाइरीन}}{nCH_2 = \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}} \rightarrow \underset{\text{पॉलिस्टाइरीन}}{\ldots - CH_2 - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle C_6H_6}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - \ldots}$$

इसे पारदर्शी काचाम पिंड के रूप में प्राप्त किया जा सकता है। इसका प्रयोग कार्बनिक काँच, उपयोक्ता पदार्थों (जैसे, बटन, कंघा, इत्यादि) के बनाने में, तथा वैद्युत रोधन में किया जाता है।

पॉलिसाइनिल क्लोराइड (PVC) वाइनिल क्लोराइड के बहुलकन से प्राप्त होती है :

$$\underset{\text{वाइनिल क्लोराइड}}{n\,\underset{\displaystyle Cl}{CH_2 = \underset{|}{CH}}} \longrightarrow \underset{\text{पॉलिवाइनिल क्लोराइड}}{\ldots - CH_2 - \underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{CH} - CH_2 - \underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{CH} - CH_2 - \underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{CH} - \ldots}$$

यह एक प्रत्यास्थ पिंड है जो अम्लों व क्षारों के प्रभाव के प्रति स्थायी है। रासायनिक उद्योग में पाइपों व पात्रों की लाइनिंग के रूप में इसका उपयोग काफ़ी प्रचलित है। इसे वैद्युत रोधन में, कृत्रिम चमड़ा, लिनोलियम व जलसह कोट बनाने में प्रयुक्त किया जाता है। पॉलिवाइनिल क्लोराइड के क्लोरीनीकरण से परक्लोरोवाइनिल रेजिन प्राप्त होता है जिससे रासायनिक रूप से स्थायी संश्लिष्ट रेशा क्लोरीन बनाया जाता है।

पॉलिटेट्राफ्लुअ्रोरोऐथिलीन टेट्राफ्लुअ्रोरोऐथिलीन का बहुलक है :

$$\underset{\text{टेट्रफ्लुअ्रोरेथिलीन}}{nCF_2 = CF_2} \longrightarrow \underset{\text{पालिटेट्राफ्लुअ्रोरोऐथिलीन}}{(-CF_2 - CF_2-)n}$$

पालिटेट्राफ्लुअ्रोरोऐथिलीन को टेफ्लॉन या फ्लुअ्रोरोप्लास्ट नामक प्लास्टिक के रूप में प्राप्त किया जाता है। क्षारों, सान्द्रित अम्लों और अन्य अभिकर्मकों के प्रति यह काफ़ी स्थायी है। रासायनिक स्थायित्व के आधार पर यह स्वर्ण व प्लैटिनम से अधिक स्थायी है। यह अदाह्य है और इसमें उच्च परावैद्युत गुण विद्यमान हैं। इसे रासायनिक व वैद्युत यांत्रिकी में प्रयुक्त किया जाता है।

वहुऐक्रिलेट और बहुऐक्रिलोनाइट्राइल. असंतृप्त ऐक्रिलिक $CH_2 = CH - COOH$ और मेथेक्रिलिक $CH_2{=}C(CH_3) - COOH$ अम्लों, विशेषकर इनके मेथिल एस्टरों – मेथिल ऐक्रिलेट और मेथिल मेथेक्रिलेट, और ऐक्रिलिक अम्ल नाइट्राइल (या ऐक्रिलोनाइट्राइल) $CH_2 = CH - C \equiv N$, इस अम्ल का एक अवकलज जिसमें कार्बोक्सिल ग्रुप $-COOH$ का $-C \equiv N$ ग्रुप द्वारा प्रतिस्थापन हो गया है, के बहुलक सर्वाधिक महत्व रखते हैं। इनमें सबसे अधिक महत्वपूर्ण बहुलकों की संरचना निम्न सूत्र द्वारा व्यक्त की जासकती है :

$$\underset{\text{पॉलिमेथिल ऐक्रिलेट}}{\left(-CH_2 - \underset{\underset{\displaystyle COOCH_3}{|}}{CH} - \right)_n} \qquad \underset{\text{पॉलिमेथिलमेटाक्रिलेट}}{\left(-CH_2 - \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle COOCH_3}{|}}{C}} - \right)_n}$$

$$\underset{\text{पॉलिऐक्रिलोनाइट्राइल}}{\left(-CH_2 - \underset{\underset{\displaystyle C \equiv N}{|}}{CH} - \right)_n}$$

पॉलिमेथिल ऐक्रिलेट और पॉलिमेथिल मेथेक्रिलेट ठोस, रंगहीन, पारदर्शी बहुलक हैं जो ऊष्मा व प्रकाश की प्रक्रिया का प्रतिरोध करते हैं तथा पराबैंगनी किरणे प्रेषित करते हैं। इन्हें दृढ़ और हल्के कार्बनिक काँच की परतें बनाने में प्रयुक्त किया जाता है, जिन्हें नाना प्रकार के उपकरणों में उपयोग किया जाता है। पॉलिऐक्रिलोनाइट्राइल से नाइट्रॉन (या ऑरलॉन) – संश्लिष्ट रेशे, जिनसे बुने हुये वस्त्र व कपड़ा (पहनने व तकनीकी कार्य के लिये) बनाये जाते हैं। कूचुक (कच्ची रबड़) प्रत्यास्थ पदार्थ है जिससे विशेष प्रक्रिया द्वारा व्यापारिक रबड़ बनायी जाती है। इंजीनियरिंग में कूचुक मोटर गाड़ी, हवाई जहाज, साइकिल के टॉयर बनाने, में, वैद्युत रोधन में, तथा उपभोक्ता वस्तुएँ एवं चिकित्सा उपकरण बनाने में प्रयुक्त की जाती है।

प्राकृतिक कूचुक एक उच्च-आण्विक असंतृप्त हाइड्रोकार्बन है जिसके अणुओं में द्वि-आबन्धों की बड़ी सँख्या होती है; इसका संयोजन $(C_5H_8)_n$ सूत्र द्वारा व्यक्त किया जा सकता है (जिसमें "n" मात्रा 1000 से 3000 तक हो सकती है); यह आइसोप्रिन का बहुलक है:

$$\underset{\text{आइसोप्रिन}}{n\overset{1}{C}H_2 = \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{2}{C}} - \overset{3}{C}H = \overset{4}{C}H_2} \longrightarrow \underset{\substack{\text{प्राकृतिक कूचुक} \\ \text{(पॉलिआइसोप्रिन)}}}{\left(- \overset{1}{C}H_2 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{2}{C}} = \overset{3}{C}H - \overset{4}{C}H_2 - \right)_n}$$

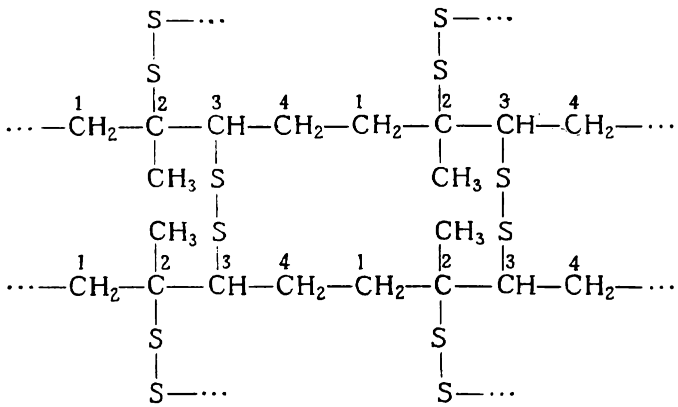
इस समीकरण से स्पष्ट है कि आइसोप्रिन के बहुलकन में इसके दोनों द्वि-आबन्ध खुल जाते हैं, जबकि बहुलक की प्रारम्भिक इकाई में एक द्वि-आबन्ध नये स्थान पर – कार्बन परमाणुओं 2 तथा 3 के बीच – प्रगट होगा है।

प्राकृतिक कूचुक रबड़ पौधों, मुख्यतः उष्ण रबड़ पौधों (जैसे, ब्राजीली वृक्ष हैविया) के लैटेक्स (रबड़क्षीर) में होती है।

एक अन्य प्राकृतिक पदार्थ-गटा पर्चा भी आइसोप्रिन का ही बहुलक है, लेकिन इसके अणुओं की क्रम-व्यवस्था भिन्न है।

कूचुक चिपचिपी, क्षीण होती है, तथा तापमान थोड़ा-सा कम करने पर भंगुर बन जाती है। इससे बनी वस्तुओं को आवश्यक दृढ़ता एवं प्रत्यास्थता देने के लिये कूचुक का वल्कनीकरण किया जाता है – इसमें सल्फर डाल कर, मिश्रण को गर्म किया जाता है। वल्कनीकृत उत्पाद ही रबड़ कहलाता है।

वल्कनीकरण में, सल्फर कूचुक वृहदाणुओं के द्वि-आबन्धों के साथ जुड़ जाती है, और "क्रॉस लिंक" बना कर डाइसल्फाइड "पुल" बनाती है।



वल्कनीकरण के परिणामस्वरूप कूचुक प्लास्टिकता त्याग देती है और प्रत्यास्थ बन जाती है।

सोवियत संघ में प्राकृतिक कूचुक न होने से आवश्यक हो गया कि राष्ट्रीय आर्थिक व्यवस्था के लिये बहुत ही महत्वपूर्ण पदार्थ को कृत्रिम रूप से बनाने की विधि विकसित की जाये। सोवियत रसायनज्ञों ने यह खोज की और विश्व में सर्वप्रथम व्यावसायिक पैमाने पर संश्लिष्ट रबड़ बनाने की प्रक्रिया आरम्भ की (1928-1930)।

स० लेबेदेव (1874-1934) की इस प्रक्रिया के अनुसार संश्लिष्ट रबड़ के बनाने का मूल पदार्थ असंतृप्त हाइड्रोकार्बन ब्यूटाडाईन या डाइवाइनिल (पृ० 164) है, जिसका आइसोप्रिन की भाँति बहुलकन हो जाता है:

$$n\overset{1}{C}H_2 = \overset{2}{C}H - \overset{3}{C}H = \overset{4}{C}H_2 \rightarrow \left(- \overset{1}{C}H_2 - \overset{2}{C}H = \overset{3}{C}H - \overset{4}{C}H_2 -\right)_n$$

ब्यूटाडाईन — संश्लिष्ट कूचुक

लेबेदेव प्रक्रिया में, आरम्भिक ब्यूटाडाईन ऐथिल ऐल्कोहॉल से प्राप्त की गई थी। वर्तमान समय में, यह प्राकृत गैसों की ब्यूटेन से प्राप्त की जाती है।

अब रासायनिक उद्योग में अनेक प्रकार की संश्लिष्ट रबड़ बनाई जाती है, जो कुछेक गुणों के आधार पर प्राकृतिक रबड़ से श्रेष्ठतर होती है। पॉलिब्यूटाडाईन रबड़ के अतिरिक्त, सहबहुलक रबड़ का उपयोग भी काफ़ी प्रचलित है; अन्तिम वे उत्पाद हैं जो ब्यूटाडाईन और अन्य असंतृप्त यौगिकों, जैसे स्टाइरीन या ऐक्रिलोनाइट्राइल, के संयुक्त बहुलकन (सहबहुलकन) के फलस्वरूप प्राप्त होते हैं:

$$\left(- \overset{1}{C}H_2 - \overset{2}{C}H = \overset{3}{C}H - \overset{4}{C}H_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}H} -\right)_n$$

ब्यूटाडाईन-स्टाइराल कूचुक

$$\left(-\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_2-CH_2-\underset{\underset{C\equiv N}{|}}{CH}-\right)_n$$

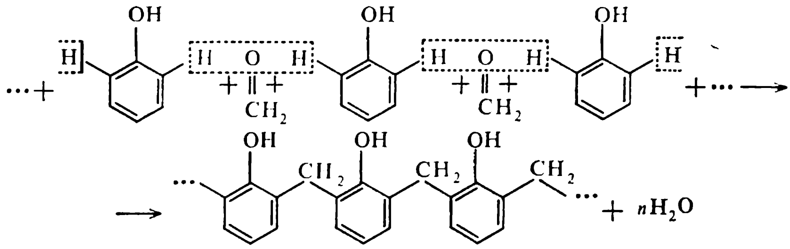
ब्यूटाडाईन-नाईट्रील कूचुक

इन रबड़ों के अणुओं में, ब्यूटाडाईन के एकक तथा स्टाइरीन व ऐक्रिलोनाईट्राइल के एकक क्रमशः बारी-बारी से आते हैं।

गुणों के आधार पर प्राकृतिक रबड़ के साथ समानता रखने वाली संश्लिष्ट पॉलिआ-इसोप्रिन रबड़ को बनाने की विधि सोवियत संघ में ज्ञात कर ली गई है, और अब इसके उत्पादन पर कार्य जारी है।

संघनन रेजिन – इनमें पॉलिसंघनन अभिक्रिया द्वारा बनाये गये बहुलक सम्मिलित हैं।

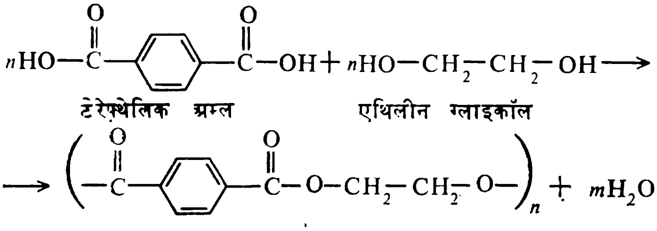
फीनॉल फॉर्मेल्डीहाइड रेजिन उच्च-आण्विक यौगिक हैं जो उत्प्रेरक के रूप में अम्लों (HCl, आदि) या क्षारों (NaOH, NHOH) की उपस्थिति में फीनॉल (C_6H_5OH) तथा फार्मेल्डीहाइड ($CH_2=O$) की अभिक्रिया के फलस्वरूप प्राप्त होते हैं:



फीनाल फार्मोल्डिहाइड रेजिन

इस प्रक्रिया में जल का उत्सर्जन होता है। फीनॉल फॉर्मेल्डीहाइड में असाधारण गुण विद्यमान है: गर्म करने पर ये मृदु हो जाते हैं, तथा और अधिक गर्म करने पर (विशेषकर सदृश उत्प्रेरकों की उपस्थिति में) ये कठोर हो जाते हैं। ये रेजिन बहुमूल्य प्लास्टिक फीनॉलिक प्लास्टिक (फीनोप्लास्ट) बनाने में प्रयुक्त किये जाते हैं। रेजिन में अनेक पूरक (लकड़ी का बुरादा, अवचूर्णित कागज़, ऐस्बेस्टॉस, ग्रैफाइट, इत्यादि), प्लास्टिककारी और रंजक मिलाये जाते हैं, और प्राप्त होने वाले यौगिक से तप्त सम्पीडक प्रक्रम द्वारा अनेक वस्तुएँ बनायी जाती हैं। फीनॉल फॉर्मेल्डीहाइड रेजिन का हाल ही में नया उपयोग ज्ञात हुआ है; उदाहरणतया, काठ अवशेषों से बिल्डिंग भागों का निर्माण, एवं ढलैया में ढाँचा बनाने में इनका प्रयोग किया जाता है।

पॉलिएस्टर – इन यौगिकों का उदाहरण द्वि-क्षारकी ऐरोमैटिक टेरेफ्थैलिक अम्ल और द्वि-परमाणुक ऐल्कोहॉल ऐथिलीन ग्लाइकोल के पॉलिसंघनन का उत्पाद है:



पालिऐथिलीनटेरेफ्थेलेट

पॉलिऐथिलीनटेरेफ्थेलेट एक बहुलक है जिसके अणुओं में एस्टर के ग्रुपों की पुनरावृत्ति होती है। सोवियत संघ में इस पॉलिएस्टर का व्यापारिक नाम लावसान है (अमेरिका में इसे डेक्रॉन, तथा पश्चिमी युरोप में टेरीलीन कहते हैं)। इसे ऊर्ण जैसा रेशा बनाने में प्रयुक्त किया जाता है, जिससे अधिक सुदृढ़ और सिल्वटहीन कपड़ा बनाया जाता है। लावसान ऊष्मा, नमी और प्रकाश का उच्च रोधी है, तथा क्षारों, अम्लों और उपचायकों के प्रभाव के प्रति स्थायी है।

पॉलिऐमाइड – इस प्रकार के बहुलक प्रोटीनों के संश्लिष्ट तुल्यरूप हैं। प्रोटीनों की भाँति, इनकी श्रृँखलाओं में ऐमाइड ग्रुप –CO–NH– पुनरावृत्ति करते हैं। प्रोटीन अणुओं की श्रृँखलाओं में, ये एक C-परमाणु के एकक द्वारा पृथक किये हुये होते हैं, तथा संश्लिष्ट पॉलिऐमाइडों में – चार या अधिक C-परमाणुओं की एक श्रृँखला द्वारा पृथक् किये हुये होते हैं। संश्लिष्ट पॉलिऐमाइडों से बने रेशे – कैप्रोन, ऐनैन्ट और ऐनिड कुछ गुणों के आधार पर प्राकृतिक रेशम से श्रेष्ठतर होते हैं। वस्त्र उद्योग में इनसे आकर्षित व टिकाऊ कपड़े तथा बुने हुये वस्त्र बनाये जाते हैं। इंजीनियरी में कैप्रोन एवं ऐनिड के धागे तथा रज्जु प्रयुक्त होते हैं क्योंकि वे काफ़ी अधिक दृढ़ होते हैं। इन बहुलकों का अन्य उपयोग मोटर-गाड़ियों के टायरों की रज्जु बनाने में, जाल तथा विभिन्न प्रकार के तकनीकी वस्त्र बनाने में किया जाता है।

कैप्रोन (नाइलॉन) ऐमीनोकैप्रोइक अम्ल का बहुद्राव है जिसमें छः कार्बन परमाणुओं की एक श्रृँखला होती है:

$$nNH_2-(CH_2)_5-C\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\!\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}\rightarrow\ldots$$

एमिनोकैप्रोइक अम्ल

$$\rightarrow\ldots-NH-(CH_2)_5-C-NH-(CH_2)_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\ldots+mHO$$

कैप्रोन

ऐनैन्ट – ऐमिनीऐनैन्टिक अम्ल का बहुद्राव है जिसमें सात कार्बन परमाणुओं की एक शृँखला होती है।

ऐनिड – (नाइलॉन – 6,6 या पलॉन) द्विक्षारकी ऐडिपिक अम्ल HOOC – – $(CH_2)_4$ – COOH तथा हैक्सामेथिलीन डाइऐमीन $NH_2-(CH_2)_6-NH_2$ के बहुसंघनन से प्राप्त किया जाता है। ऐनिड शृँखला की संरचना निम्न है :

$$\left(\begin{array}{c} O\qquad\qquad\quad O \\ \|\qquad\qquad\quad \| \\ -C-(CH_2)_4-C-NH-(CH_2)_6-NH- \end{array}\right)_n$$

प्राकृतिक तथा रासायनिक रेशों – विभिन्न प्रकार के धागे बनाने में प्रयुक्त किये जाने वाले सभी वस्त्रीय रेशों प्राकृतिक एवं रासायनिक रेशों में विभाजित किये गये हैं।

प्राकृतिक रेशे या पौधों से बनते हैं (सूत, लिनन, या सेलूलोस से बने अन्य रेशे), या सजीव जीवों के स्राव से बनते हैं (ऊर्ण, मलबरी रेशमकीट द्वारा स्रावित रेशम धागे जो प्रोटीनों से बने होते हैं)।

रासायनिक रेशों में कृत्रिम रूप से बने सभी रेशे सम्मिलित हैं। ये अपने क्रम में, कृत्रिम रेशों (जैसे, रेयॉन), जो प्राकृतिक पदार्थों (मुख्यतः सेलूलोस) की रासायनिक प्रक्रिया से बनते हैं, तथा संश्लिष्ट रेशों, जो विशेष प्रकार से संश्लिष्ट रासायनिक पदार्थों (मुख्यतः संश्लिष्ट उच्च-बहुलक) से बनते हैं, में विभाजित किये गये हैं।

कृत्रिम रेशों में सेलूलोस की प्रक्रिया द्वारा प्राप्त विस्कोस, ऐसीटेट तथा कॉपर-अमोनिया रेशम के रेशों को गिनती की जाती है (पृ० 192)। संश्लिष्ट रेशों में वे ऊपर वर्णित रेशें आते हैं जिन्हें संयोजन (क्लोरीन, नाइट्रोन) या संघनन (लावसान, कैप्रोन, ऐनैन्ट, ऐनिड) बहुलकों से प्राप्त किया जाता है।

राष्ट्रीय अर्थ-व्यवस्था के लिये रासायनिक रेशों का उत्पादन बहुत अधिक महत्व रखता है। इसके विकास से जनता का जीवन-स्तर ऊपर उठता है। इससे विभिन्न प्रकार के वस्त्र, बुने हुए कपड़े और कृत्रिम लोम जैसी उपभोक्ता वस्तुओं की निरंतर बढ़ रही माँग की पूर्ति होती है। इंजीनियरी में, गुणों के नियत संचय वाले विभिन्न रासायनिक रेशों की मदद से कई महत्वपूर्ण समस्याओं को हल करना सम्भव हो जाता है।

सन् 1980 में सोवियत संघ में 1176 हजार टन रासायनिक रेशों का उत्पादन हुआ तथा 1985 में 1600 हजार टन तक पहुंच जाएगा।

सिलिकन (Silicium)

64. सिलिकन प्राप्ति. उत्पादन तथा गुण सिलिकन भू-पर्पटी में बहुत अधिक प्रचुर मात्रा में पाया जाने वाला एक तत्त्व है। अन्वेषण के लिये प्राप्य भू-पर्पटी के भाग का 27% (द्रव्यमान) सिलिकन है, और प्रचुरता के आधार पर ऑक्सीजन के बाद, इसका द्वितीय स्थान है।

प्रकृति में सिलिकन केवल यौगिकों के रूप में मिलता है—जैसे, सिलिकन डाइग्रॉक्साइड SiO_2 के स्वरूप में, जिसका ग्रन्य नाम सिलिका है; तथा सिलिसिक ग्रम्लों के लवणों के स्वरूप में (सिलिकेट)। प्रकृति में सर्वाधिक प्रचलित ऐलुमिनोसिलिकेट, यानी सिलिकनयुक्त ऐलुमिनियम, है। इनमें फेल्डस्पार, ग्रभ्रक, कैग्रौलिन, ग्रादि सम्मिलित हैं।

जैसे कार्बन, जो सभी कार्बनिक पदार्थों में सम्मिलित है, वनस्पति ग्रौर प्राणि जगत में सर्वाधिक महत्वपूर्ण तत्त्व है, उसी प्रकार सिलिकन खनिज ग्रौर शैल जगत में मुख्य तत्त्व है।

ग्रधिकांश जीवों में सिलिकन की मात्रा बहुत ही तुच्छ हैं। लेकिन कुछ समुद्री जीवों में सिलिकन की काफ़ी ग्रधिक मात्रा होती है। प्रचुर मात्रा में सिलिकन वाले समुद्री पौधों में डायटम है, तथा सिलिकन की प्रचुर मात्रा वाले समुद्री प्राणियों में रेडियोलेरिया तथा सिलिकन स्पंज हैं।

स्वतंत्र सिलिकन प्राप्त करने के लिये महीन श्वेत रेत, जो सिलिकन डाइग्रॉक्साइड होती है, को मैग्नीशियम के साथ मर्जित किया जाता है:

$$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si$$

इस प्रकार ग्रक्रिस्टलीय सिलिकन का भूरा पाउडर प्राप्त होता है।

सिलिकन गलित धातुग्रों में विलीन हो जाती है। जिंक या ऐलुमिनियम में सिलिकन के विलयन को धीरे-धीरे ठँडा किये जाने पर सिलिकन भली ग्राकृति वाले ग्रष्टफलकीय क्रिस्टलों के रूप में पृथक हो जाता है। क्रिस्टलीय सिलिकन की इस्पात जैसी द्युति होती है।

ग्रत्यधिक परिशुद्ध सिलिकन क्रिस्टलों, जिनमें संरचनात्मक त्रुटियों की सँख्या निम्नतम हो, के लिये बहुत ही निम्न वैद्युत चालकता लाक्षणिक होती है।

ग्रशुद्धियाँ एवं नियमित संरचना में त्रुटियाँ उनकी चालकता को एकदम बढ़ा देती हैं।

सिलिकन मुख्यत: धात्विकी एवं ग्रर्धचालक इंजीनियरी में प्रयुक्त किया जाता है। धात्विकी में, इसका उपयोग गलित धातुग्रों से ग्रॉक्सीजन निकालने में किया जाता है, तथा यह ग्रनेक ऐलॉयों का घटक है। इनमें सर्वाधिक महत्वपूर्ण ऐलॉय लोह, ताम्र, ग्रौर ऐलुमिनियम पर ग्राधारित होते हैं। ग्रर्धचालक इंजीनियरी में, सिलिकन का प्रयोग प्रकाश विद्युत सेलों, प्रवर्धकों, ग्रौर दिष्टकारियों के निर्माण में किया जाता है। सिलिकन पर ग्राधारित ग्रर्धचालक उपकरण 250° सें० तक ताप सह सकते हैं, इसीलिये उनके उपयोग का क्षेत्र विस्तृत हो जाता है।

व्यावसायिक पैमाने पर सिलिकन का उत्पादन वैद्युत भट्टियों में सिलिकन डाइग्रॉक्साइड का ग्रपचयन करके किया जाता है:

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO \uparrow$$

इस प्रकार प्राप्त किये गये सिलिकन में 2 से 5% तक अशुद्धियाँ होती हैं। अर्ध-चालक उपकरणों के लिये आवश्यक अधिक परिशुद्ध सिलिकन अधिक जटिल विधि द्वारा प्राप्त किया जाता है। प्राकृतिक सिलिका को सिलिकन यौगिक में परिवर्तित कर दिया जाता है जिसका गहन परिष्करण किया जाता है। तापीय वियोजन या अपचायक की प्रक्रिया के फलस्वरूप प्राप्त होने वाले शुद्ध पदार्थ से सिलिकन पृथक कर लिया जाता है। इनमें से एक विधि के अनुसार, सिलिका को सिलिकन क्लोराइड $SiCl_4$ में परिवर्तित किया जाता है, इसका परिष्करण किया जाता है, तथा फिर अत्यधिक शुद्ध जिंक द्वारा इसका उपचयन करके सिलिकन प्राप्त किया जाता है। सिलिकन आयोडाइड SiI_4 या सिलेन का तापीय वियोजन करके भी बहुत अधिक शुद्ध सिलिकन प्राप्त किया जा सकता है। इस प्रकार प्राप्त किये गये सिलिकन में बहुत ही कम अशुद्धियाँ होती हैं, तथा यह कुछ अर्ध-चालक उपकरणों को बनाने के लिये उपयुक्त है। और अधिक परिशुद्ध उत्पाद बनाने के लिये इसका अतिरिक्त परिष्करण किया जाता है, उदाहरणतया, मंडल परिष्करण द्वारा (दे० विभाग 79)।

रासायनिक अर्थ में, सिलिकन, विशेषतः इसका क्रिस्टलीय रूपांतर, की निम्न सक्रियता होती है। सामान्य ताप पर, यह केवल फ्लूओरीन के साथ प्रत्यक्ष रूप से युग्मित होता है। गर्म किये जाने पर अक्रिस्टलीय सिलिकन शीघ्रता से ऑक्सीजन, हैलोजेन, और सल्फर के साथ युग्मित हो जाता है।

अम्ल, यहाँ हाइड्रोजन फ्लुओराइड और नाइट्रिक अम्ल का मिश्रण अपवाद है, सिलिकन के साथ अभिक्रिया नहीं करते हैं, लेकिन क्षार इसके साथ प्रबलता से अभिक्रिया करते हैं, और इस प्रकार हाइड्रोजन उत्सर्जित करते हैं तथा सिलिसिक अम्ल H_2SiO_3 के लवण बनाते हैं:

$$Si + 2KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 2H_2 \uparrow$$

उत्प्रेरक के रूप में क्षारों की अल्पमात्रा की उपस्थिति में सिलिकन जल से हाइड्रोजन विस्थापित करता है।

यदि एक निश्चित अनुपात में रेत और कोक के मिश्रण को वैद्युत भट्टी में गर्म किया जाये, तो कार्बन के साथ सिलिकन का यौगिक – सिलिकन कार्बाइड SiC, जिसे कार्बोरन्डम कहते हैं, – बनता है:

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO \uparrow$$

शुद्ध कार्बोरन्डम एक रंगहीन बहुत कठोर क्रिस्टलीय पदार्थ है (इसका घनत्व 3.2 ग्रा०/सें० मी०^3 है)। व्यावसायिक उत्पाद का रंग अशुद्धियों के कारण प्रायः गहरा भूरा होता है।

कार्बोरन्डम की आन्तरिक संरचना हीरक की भाँति होती है, जिसमें आधे कार्बन परमाणुओं का नियमत रूप से सिलिकन परमाणुओं द्वारा प्रतिस्थापन हो जाता है।

प्रत्येक कार्बन परमाणु चतुष्फलक के केन्द्र पर स्थित होता है, जिसके कोणों पर सिलिकन परमाणु स्थित होते हैं; तथा प्रत्येक सिलिकन परमाणु, इसके अपने क्रम में, के चारों ओर समान रूप से चार कार्बन परमाणु स्थित होते हैं।

हीरक की भाँति, इस संरचना में सभी परमाणुओं को युग्मित करने वाले सह-संयोजी आबन्ध काफ़ी अधिक स्थायी होते हैं। कार्बोरन्डम की बहुत अधिक कठोरता का यही कारण है।

कार्बोरन्डम का उत्पादन बहुत अधिक मात्रा में किया जाता है। इसके अनेक उपयोग हैं जो इसकी उच्च कठोरता तथा अननुतरणता से सम्बंधित हैं। कार्बोरन्डम पाउडर शाण चक्र, वेटस्टोन, और कार्बोरन्डम वस्त्र बनाने में प्रयुक्त किया जाता है। भूमिगत रेलवे तथा रेलवे स्टेशन में फर्श, प्लेटफार्म तथा पथों के लिये पटियाँ इसके आधार पर बनाई जाती हैं। विभिन्न भट्ठियों तथा भट्ठों के मफल एवं स्तर बनाने में भी इसका प्रयोग किया जाता है। वैद्युत भट्ठियों की सिलिट छड़ों को बनाने के लिये कार्बोरन्डम और सिलिकन पाउडर का मिश्रण प्रयुक्त किया जाता है।

उच्च ताप पर सिलिकन अनेक धातुओं के साथ मिलकर सिलिसाइड बनाता है। उदाहरणतया, धात्विक मैग्नीशियम की अतिरिक्त मात्रा के साथ सिलिकन डाइऑक्साइड गर्म करने पर अपचयित सिलिकन मैग्नीशियम के साथ मिलकर मैग्नीशियम सिलिसाइड Mg_2Si बनाता है:

$$4Mg + SiO_2 = Mg_2Si + 2MgO$$

65. हाइड्रोजन तथा हैलोजन के साथ सिलिकन के यौगिक. मैग्नीशियम सिलिसाइड Mg_2Si के साथ हाइड्रोजन क्लोराइड की अभिक्रिया सिलेन SiH_4 बनाती है जो मिथैन की भाँति है:

$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4 \uparrow$$

सिलेन SiH_4 एक रंगहीन गैस है जो वायु में स्वयं ज्वलित होकर सिलिकन डाइऑक्साइड तथा जल बनाती है:

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$$

SiH_4 के अतिरिक्त, सिलिकन के कई अन्य हाइड्रोजन यौगिक भी हैं जिनका सामान्य नाम सिलेन हैं, जैसे, डाइसिलेन Si_2H_6, तथा त्रिसिलेन Si_3H_8। सिलेन सदृश ऐल्केन की भाँति होती हैं, परन्तु उनकी अपेक्षा कम स्थायी होती हैं। कार्बन परमाणुओं के बीच आबन्ध की तुलना में सिलिकन परमाणुओं के बीच आबन्ध स्पष्टत: कम स्थायी होते हैं; इसी कारणवश्, –Si–Si–Si– शृँखला शीघ्रता से वियोजित हो जाती है। हाइड्रोजन और सिलिकन के बीच आबन्ध भी स्थायी नहीं है, जिसके कारणवश सिलिकन में अधातु-गुण काफ़ी क्षीण हैं।

सिलिकन टेट्राक्लोराइड $SiCl_4$ क्लोरीन के प्रवाह में सिलिकन डाइऑक्साइड तथा कोयले के मिश्रण को गर्म करने पर प्राप्त होती है :

$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO \uparrow$$

इसे प्राप्त करने की अन्य विधि है – व्यावसायिक सिलिकन का क्लोरीनीकरण। यह एक द्रव है जिसका क्वथनांक 57° सें० है।

सिलिकन टेट्राक्लोराइड जल में पूर्णतया जलापघटित हो जाती है तथा सिलिसिक एवं हाइड्रोक्लोरिक अम्ल बनाती है :

$$SiCl_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 4HCl$$

इस अभिक्रिया के कारण, जब नम वायु में $SiCl_4$ वाष्पित होती है, तो एक सघन धुआँ बनता है। सिलिकन टेट्राक्लोराइड आर्गेनोसिलिकन यौगिकों के संश्लेषण में प्रयुक्त की जाती है।

सिलिकन टेट्राफ्लुओराइड SiF_4 सिलिकन डाइऑक्साइड के साथ हाइड्रोजन फ्लुओराइड की अभिक्रिया के फलस्वरूप प्राप्त होती है :

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 \uparrow + 2H_4O$$

यह तीव्र गंध वाली एक रंगहीन गैस है।

सिलिकन टेट्राक्लोराइड की भाँति, SiF_4 जलीय विलयनों में जलापघटित हो जाती है :

$$SiF_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 4HF$$

इस प्रकार प्राप्त हाइड्रोजन फ्लुओराइड SiF_4 के साथ अभिक्रिया करती है, जिसके परिणामस्वरूप फ्लुओसिलिसिक (या सिलिकोफ्लुओरिक) अम्ल H_2SiF_6 प्राप्त होता है :

$$SiF_4 + 2HF = H_2SiF_6$$

यह सम्पूर्ण क्रिया निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त होती है :

$$3SiF_4 + 3H_2O = 2H_2SiF_6 + H_2SiO_3$$

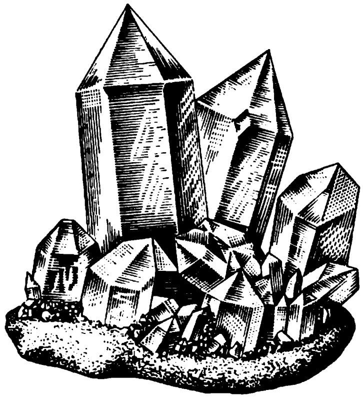
फ्लुओसिलिसिक अम्ल की प्रबलता सल्फ्यूरिक अम्ल के समान होती है। इसके लवण – फ्लुओसिलिकेट (या सिलिकोफ्लुओराइड) अधिकांशतः जल में विलेय हैं। सोडियम, पोटैशियम, रूबिडियम, और सीजियम के लवण मामूली-से विलेय होते हैं, तथा बेरियम लवण वस्तुतः अविलेय होता है। स्वयं अम्ल और सभी फ्लुओसिलिकेट विषैले होते हैं।

सोडियम फ्लुओसिलिकेट Na_2SiF_6 कीट-नाशक के रूप में प्रयोग किया जाता है, तथा इसे सीमेन्ट व इनैमल बनाने के लिये आवश्यक मिश्रणों के घटक के रूप में भी

प्रयुक्त किया जाता है। मैग्नीशियम, जिंक, और ऐलुमिनियम के विलेय फ्लुओसिलिकेट निर्माण कार्य में प्रयुक्त किये जाते हैं। ये पदार्थ निर्माण पत्थरों, जैसे चूना-पत्थर और संगमरमर, की सतह को जलसह बना देते हैं, जिसका कारण है कम विलेयशील फ्लुओराइड तथा सिलिका का बनना।

66. सिलिकन डाइऑक्साइड. सिलिकन का सर्वाधिक स्थायी यौगिक सिलिकन डाइऑक्साइड, या सिलिका SiO_2 है। यह दोनों ही रूपों—क्रिस्टलीय तथा अक्रिस्टलीय—में पाया जाता है।

क्रिस्टलीय सिलिकन डाइऑक्साइड मुख्यत: प्रकृति में खनिज स्फटिक के रूप में पायी जाती है। सिरों पर षष्टकोणीय पिरमिडों के साथ षष्टकोणीय प्रिज़्म की आकृति वाले स्फटिक के पारादर्शी व रंगहीन क्रिस्टल शैल स्फटिक कहलाते हैं (चित्र 30)। अशुद्धियों की विद्यमानता के कारणवश् नीलक वर्ण का शैल स्फटिक एमिथिस्ट कहलाता है, और भूरे वर्ण का शैल स्फटिक धूमिल पुखराज कहलाता है। लेकिन स्फटिक अधिकाँशत: रंगहीन और विभिन्न रंगों में अर्धपारदर्शी पिंडों के रूप में मिलता है। फ्लिंट स्फटिक की एक प्रकार है। इसकी सूक्ष्म क्रिस्टलीय किस्में ऐगेट और जैस्पर है। ग्रेनाइट तथा नाइस जैसी अनेक जटिल शैलों का घटक स्फटिक है।



चित्र 30. शैल क्रिस्टल

सामान्य रेत महीन स्फटिक कणों से बनी होती है। शुद्ध रेत श्वेत रंग की होती है, लेकिन प्राय: लोह यौगिकों के कारण इसका रंग पीत या लाल हो जाता है।

क्रिस्टलीय सिलिकन डाइऑक्साइड बहुत कठोर, जल में अविलेय होती है, तथा लगभग 1610° सें० पर गलित हो जाती है, और रंगहीन द्रव में रूपांतरित हो जाती है। इस द्रव को, शीतित करने पर काँच जैसे स्वरूप वाला अक्रिस्टलीय सिलिकन डाइऑक्साइड का रंगहीन काचाभ पिंड प्राप्त होता है।

क्रिस्टलीय यौगिक की तुलना में अक्रिस्टलीय सिलिकन डाइऑक्साइड प्रकृति में कम पायी जाती है। महीन संरंध्र अक्रिस्टलीय सिलिका, जिसके अन्य नाम—ट्रिपोली, डायटोमाइड, या इंफ्यूसोरिया मिट्टी—हैं, के निक्षेप समुद्रों व सागरों के तल पर मिलते हैं।

हाइड्रोजन फ्लुओराइड के अपवाद के साथ, अम्ल सिलिकन डाइऑक्साइड पर अभिक्रिया नहीं करते हैं। इसके साथ हाइड्रोजन फ्लुओराइड शीघ्रता से अभिक्रिया करती है और सिलिकन फ्लुओराइड तथा जल बनाती है (दे० पृ० 37)।

रेत के रूप में सिलिका का उपयोग निर्माण-कार्यों, काँच बनाने में (दे० विभाग 68), मृत्तिकाशिल्प (दे० विभाग 69), सीमेंट (दे० विभाग 70), तथा अपघर्षण बनाने में काफ़ी प्रचलित है। स्फटिक के उपयोग का एक विशेष क्षेत्र वैद्युत क्षेत्र के प्रभाव से विकृत हो जाने के इसके गुण से सम्बंधित है। स्फटिक क्रिस्टलों के इस गुण को ध्वनि-अभिलेखन और ध्वनि-पुर्नअभिलेखन में तथा पराध्वनि दोलनों को उत्पन्न करने में प्रयोग किया जाता है।

67. **सिलिसिक अम्ल तथा इनके लवण.** सिलिकन डाइऑक्साइड एक अम्लीय ऑक्साइड है। जल में कम विलेयशील सिलिसिक अम्ल इसके सदृश हैं। इनका सामान्य सूत्र $nSiO_2 \cdot mH_2O$ है। आर्थोसिलिसिक अम्ल H_4SiO_4, मेटासिलिसिक (या सिलिसिक) अम्ल H_2SiO_3, तथा कुछ और अम्ल स्वतंत्र अवस्था में प्राप्त किये जा चुके हैं। मेटासिलिसिक अम्ल सरलता से अतिसंतृप्त विलयन बनाते हैं जिनमें धीरे-धीरे इसका बहुलकन हो जाता है और यह कोलॉइडी अवस्था में आ जाता है। उच्च सान्द्रता वाले सिलिसिक अम्ल के स्थायी सॉल स्थायीकारियों की मदद से बनाये जा सकते हैं। ये विलयन निश्चित उत्पादन प्रक्रियाओं, जैसे कागज बनाने में और जल विवेचन, में प्रयुक्त किये जाते हैं।

स्थायीकारियों की अनुपस्थिति में, सिलिसिक अम्ल का सॉल जेल में रूपांतरित हो जाता है। जब अन्तिम शुष्क हो जाता है, तो सरंध्र उत्पाद (सिलिका जेल) प्राप्त होते हैं जो शुष्कन कर्मकों (जलशोषक) और अधिशोषकों के रूप में प्रयुक्त किये जाते हैं।

सिलिसिक अम्ल के लवण-सिलिकेट अधिकांश स्थितियों में जल में अविलेय होते हैं; केवल सोडियम और पोटैशियम सिलिकेट विलेयशील होते हैं। ये पोटैशियम और सोडियम हाइड्रोऑक्साइड या कार्बोनेट के साथ सिलिकन डाइऑक्साइड के गलन के फलस्वरूप प्राप्त होते हैं। उदाहरणतया :

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$

$$SiO_2 + K_2CO_3 = K_2SiO_3 + CO_2 \uparrow$$

चूँकि इनका स्वरूप काँच जैसा होता है तथा ये जल में विलीन हो जाते हैं, सोडियम और पोटैशियम सिलिकेट को विलेयशील काँच कहते हैं।

जल काँच नामक जलीय विलयनों के रूप में विलेयशील काँच अम्ल-रोधी सीमेंट तथा कंक्रीट बनाने में (दे० विभाग 70), कंक्रीट पर मिट्टी-का तेल-रोधी प्लास्टर बनाने में, वस्त्रों के संसेचन में, लकड़ी के लिये ज्वाला-रोधी पेंट बनाने में, तथा क्षीण भूमि को रासायनिक रूप से स्थायी बनाने में प्रयुक्त किया जाता है।

विलयनों में, Na_2SiO_3 व K_2SiO_3 का बहुत अधिक जलापघटन हो जाता है; इन अम्लों की अभिक्रिया क्षारीय होती हैं।

प्रकृति में सिलिकेट बहुत अधिक विस्तृत हैं। हम पहले ही बता चुके हैं कि भू-पर्पटी मुख्यत: सिलिका तथा विभिन्न सिलिकेटों से बनी हुई है। प्राकृतिक सिलिकेट हैं: फेल्डस्पार, अभ्रक, मृत्तिका, ऐस्बेस्टॉस, टेल्क, और कई अन्य खनिज। ग्रेनाइट, नाइस, बेसाल्ट, तथा कई शिस्टों जैसे अनेक शैलों के घटक सिलिकेट होते हैं। कई बहुमूल्य पत्थर, उदाहरणतया, पन्ना, पुखराज, और ऐक्वामेरीन, प्राकृतिक सिलिकेटों के भली आकृति वाले क्रिस्टल हैं।

सामान्यत:, प्राकृतिक सिलिकेटों का संयोजन काफ़ी जटिल सूत्रों द्वारा व्यक्त किया जाता है। इन सूत्रों के जटिल स्वरूप के कारणवश्, तथा इस तथ्य के कारणवश् भी कि सदृश पालिसिलिसिक अम्लों की विद्यमानता को अभी सिद्ध नहीं किया जा सका है, इन्हें लवणों के साधारण सूत्रों से कुछ भिन्न रूप में लिखने की प्रथा बन गई है।

यहाँ बात कुछ इस प्रकार है कि ऑक्सीअम्ल के किसी भी लवण को एक अम्लीय ऑक्साइड और एक क्षारकी ऑक्साइड (यदि द्वि-लवण है, तो दो क्षारकी ऑक्साइड) का यौगिक माना जा सकता है। उदाहरणतया, $CaCO_3$ को CaO तथा CO_2 का यौगिक कहा जा सकता है, $Al_2(SO_4)_3$ को Al_2O_3 तथा $3\,SO_3$ का यौगिक माना जा सकता है, इत्यदि। यही कारण है कि सिलिकेटों का संयोजन व्यक्त करते समय, सिलिकन डाइऑक्साइड तथा सिलिकेट बनाने वाले सभी ऑक्साइडों के सूत्र प्राय: पृथक लिखे जाते हैं, और उन्हें विन्दुओं द्वारा जोड़ दिया जाता है।

कुछ प्राकृतिक सिलिकेटों के सूत्र निम्न हैं:

काओलिन	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ या $H_4Al_2Si_2O_9$
सफ़ेद अभ्रक	$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ या $H_4K_2Al_6Si_6O_{24}$
ऐस्बेस्टस	$CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$ या $CaMg_3Si_4O_{12}$

हम पहले ही बता चुके हैं कि ऐलुमिनियमयुक्त सिलिकेट ऐलुमिनोसिलिकेट कहलाते हैं। इनमें सर्वाधिक महत्वपूर्ण फेल्डस्पार हैं।

सिलिकन तथा ऐलुमिनियम ऑक्साइड के अतिरिक्त, फेल्डस्पार में पोटैशियम, सोडियम, या कैल्सियम के ऑक्साइड होते हैं। साधारण फेल्डस्पार, या आर्थोक्लेस में पोटैशियम ऑक्साइड होता है। इसका संयोजन $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$ सूत्र द्वारा व्यक्त होता है। फेल्डस्पार में श्वेत या लाल रंग अधिक हावी रहता है। प्रकृति में फेल्डस्पार दोनों ही अवस्थाओं में मिलते हैं: संतत निक्षेपों के रूप में भी, तथा जटिल शैलों के घटकों के रूप में भी।

ऐलुमिनोसिलिकेटों में अभ्रक भी होती है जिसके लिये महीन मुड़ जाने वाले फ्लेक्सोंमें में विभाजित होने की विशेषता लाक्षणिक है। अभ्रकों का संयोजन जटिल होता है तथा इनमें सिलिकन एवं ऐलुमिनियम के अतिरिक्त, हाइड्रोजन, पोटैशियम,

या सोडियन विद्यमान होते हैं; कुछ अभ्रकों में कैल्सियम, मैग्नीशियम, तथा लोह भी होता है। साधारण श्वेत अभ्रक, जिसकी विशाल पारदर्शी चादरें प्रायः अनेक भट्टियों व भट्टों के द्वार बन्द करने के लिये प्रयुक्त की जाती हैं, क्योंकि ये उच्चता-पसह होती हैं, पोटैशियम तथा ऐलुमिनियम सिलिकेट हैं। लोह और मैग्नीशियम की बहुत अधिक मात्रा वाली अभ्रक का रंग श्याम होता है। प्रायः अभ्रक पृथक रूप में नहीं पायी जाती हैं, ये अनेक शैलों में विद्यमान होती हैं। सर्वाधिक विस्तृत जटिल शैल – ग्रैनाइट तथा नाइस – स्फटिक, फेल्डस्पार, और अभ्रक के महीन क्रिस्टलों से बने होते हैं।

भू-सतह पर खनिज तथा शैल, जो वायुमंडल के सम्पर्क में आते हैं, और जल एवं वायु की यांत्रिकीय तथा रासायनिक प्रक्रिया से प्रभावित होते हैं, धीरे-धीरे परिवर्तित होकर वियोजित हो जाते हैं। इस वियोजन को भू-क्षरण कहते हैं। उदाहरणतया, कार्बन डाइऑक्साइड युक्त जल आर्थोक्लेस के साथ प्रक्रिया करता है जिसके परिणामस्वरूप K_2O पृथक होकर CO_2 के साथ युग्मित हो जाता है तथा पोटाश K_2CO_3 बनाता है। SiO_2 का कुछ भाग भी पृथक हो जाता है, तथा अवशेष जल के साथ युग्मित होकर एक नया सिलिकेट – काओलिन बनाता है जो अनेक प्रकार की क्ले का आधार है।

आर्थोक्लेस का विघटन निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है:

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + CO_2 + nH_2O =$$
$$= K_2CO_3 + 4SiO_2 \cdot (n-2)\,H_2O + \underset{\text{काओलिन}}{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O}$$

शुद्ध काओलिन अपेक्षाकृत विरल है। इसका रंग श्वेत होता है तथा इसमें क्वार्टज रेत की नगण्य अशुद्धि होती है। इस काओलिन को पोर्सलिन बनाने में प्रयुक्त किया जाता है। साधारण क्ले काओलिन एवं अन्य पदार्थों का मिश्रण होती है जो इसे पीत-भूरा या नीला रंग प्रदान करते हैं।

राष्ट्रीय अर्थ-व्यवस्था में सिलीकेन यौगिकों का काफ़ी अधिक महत्त्व है। सिलीकेन डाइऑक्साइड के उपयोगों का वर्णन गत विभाग में किया जा चुका है। अनेक सिलीकेट शैल, जैसे ग्रैनाइट, निर्माण सामग्री के रूप में प्रयुक्त किये जाते हैं (दे० अग्रिम विभाग)। अभ्रक तथा ऐस्बेस्टास वैद्युत – एवं ऊष्मा-रोधी के रूप में प्रयुक्त किये जाते हैं। सिलीकेटों का उपयोग कागज, रबड़, तथा पेन्ट में पूरक के रूप में किया जाता है।

कुछ ऐलुमिनियम सिलीकेटों की संरचना सरंध्रीय होती है तथा ये आयन विनिमय करने की विशेषता रखते हैं। ऐसे सिलिकेटों – प्राकृतिक तथा विशेषतः कृत्रिम – जल को मृदु करने में प्रयुक्त किये जाते है (दे० विभाग 98)।

इसके अतिरिक्त, इनकी सतह अधिक विकसित होने के कारण, ये उत्प्रेरक सहायकों, अर्थात् उत्प्रेरक–संसेचित पदार्थ, के रूप में प्रयुक्त होते हैं।

68. **काँच**. जब अन्य सिलीकेटों या सिलीकेन डाइऑक्साइड के साथ अनेक सिलीकेटों के मिश्रण गर्म किये जाते हैं, तो संलगन के पारदर्शी अक्रिस्टलीय उत्पाद, जिन्हें काँच कहते हैं, प्राप्त होते हैं।

जहाँ तक उनकी संरचना का सम्बन्ध है, काँच अतिशीतित तंत्र है। काँच बनाने वाले पदार्थ के धनायन तथा ऋणायन एक दूसरे के प्रति उसी प्रकार क्रमबद्ध होते हैं जैसे द्रव में होते हैं, मानी केवल समीप-क्रमबद्धता बनाये रखते हैं (दे० भाग 1, विभाग 53)। उसी समय, काँच के आयनों की गति की प्रकृति मुख्यतः दोलन–ठोस पदार्थों की विशेषता है। इस संरचना की विशेषता यह है कि क्रिस्टलीय अवस्था के पदार्थों के विपरीत, काँच के कोई निश्चित गलनाँक तथा हिमाँक नहीं होते हैं। गर्म किये जाने पर काँच मृदु हो जाता है तथा धीरे-धीरे तरल अवस्था में रूपांतरित हो जाता है। गलित काँच को शीतित किये जाने पर यह पुनः धीरे-धीरे कठोर अवस्था में रूपांतरित हो जाता है।

मानवजाति काँच के साथ बहुत प्राचीन समय से परिचित है। लेकिन अनेक शताब्दियों से इसे केवल खिड़कियों तथा बर्त्तनों के लिये ही प्रयुक्त किया जाता रहा। वर्तमान समय में विभिन्न गुणों वाले काँच बनाये जाते हैं। इनके उपयोग भी नानाविध हैं। निश्चित गुणों वाले काँच बनाने के लिये विभिन्न प्रकार के मूल पदार्थ प्रयुक्त किये जाते हैं। इसके अतिरिक्त, काँच के गुण उसे बनाने में प्रयुक्त की गई तकनीक पर भी निर्भर करते हैं।

साधारण खिड़की का काँच, तथा घरेलू काँच के बर्त्तनों (बोतल, जार, गिलास, आदि) को बनाने में प्रयुक्त किया जाने वाला काँच मुख्यतः सिलिकेन डाइऑक्साइड के साथ संलगित सोडियम एवं कैल्सियम सिलीकेट से बना होता है। सूत्र $Na_2O \cdot CaO \cdot 6\,SiO_2$ ऐसे काँच के संयोजन को लगभग व्यक्त करता है। इसे बनाने में प्रयुक्त किये जाने वाले मूल पदार्थ श्वेत रेत, सोडा, और चूना या चाक हैं। इन पदार्थों के मिश्रण का संलगन होने पर निम्न अभिक्रिया स्थान लेती है:

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2 \uparrow$$

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2 \uparrow$$

सोडा के स्थान पर प्रायः सोडियम सल्फेट Na_2SO_4 और कोयला प्रयुक्त किये जाते हैं। कोयला सोडियम सल्फेट का अपचयन सोडियम सल्फाइट Na_2SO_4 में कर देता है जो रेत के साथ अभिक्रिया करके सोडियम सिलीकेट बनाता है:

$$2Na_2SO_4 + 2SiO_2 + C = 2Na_2SiO_3 + 2SO_2 \uparrow + CO_2 \uparrow$$

यदि काँच के गलन में सोडा के स्थान पर पोटाश प्रयुक्त किया जाये, तो उच्चताप-सह काँच प्राप्त होता है। यह तीव्र ताप सह सकने वाले बर्त्तनों को बनाने में प्रयोग होता है।

जब पोटाश और लेड ऑक्साइड के साथ सिलीकेन डाइऑक्साइड का गलन किया जाता है, तो एक भारी काँच प्राप्त होता है, जिसे क्रिस्टल या फ्लिंट काँच कहते हैं। इसमें पौटाशियम तथा लेड सिलीकेट होते हैं। इस काँच का अपवर्तनांक उच्च होता है, तथा यह पॉलिश करने पर अधिक द्युति प्राप्त करता है। इसे प्रकाशीय काँच तथा उच्च-कोटि के बर्त्तन बनाने में प्रयुक्त किया जाता है।

SiO_2 के स्थान पर बोरिक ऐनहाइड्राइड B_2O_3 प्रयोग करने से काँच के गुणों पर बहुत अधिक प्रभाव पड़ता है। अन्तिम को डालने से काँच की कठोरता बढ़ जाती है, रासायनिक प्रक्रियाओं के प्रति इसका प्रतिरोध बढ़ जाता है, और तीव्र तापीय परिवर्तनों के प्रति इसकी संवेदनशीलता कम हो जाती है। इस काँच का उपयोग उच्च-कोटि के रासायनिक पात्रों को बनाने में किया जाता है।

साधारणतया, काँच उन पदार्थों में से है जो जल में अविलेय हैं। हालाँकि, सामान्य काँच पर जल की काफ़ी समय तक प्रक्रिया के फलस्वरूप जल इससे कुछ सोडियम सिलीकेट निष्कर्षित कर लेता है। यदि, उदाहरणतया, हम जल में काँच के पाउडर को डाल कर हिला दें, और उसमें फीनॉलफ्थेलिन की कुछ बूँदें डाल दें, तो द्रव का रंग गुलाबी हो जाता है, जो क्षारीय अभिक्रिया का सूचक है (क्योंकि Na_2SiO_3 का जलापघटन हो जाता है)।

ऊपर बताई गई काँच की किस्मों के अतिरिक्त, वैद्युत भट्ठी में प्रगलित क्वार्टज से बनाया गया काँच अत्यधिक महत्त्व रखता है।

सामान्य काँच की तुलना में क्वार्टज काँच अधिक उच्च ताप सहन कर सकता है। यह परा-बैंगनी किरणें प्रेषित कर सकता है, जबकि सामान्य काँच यह विशेषता नहीं रखता। क्वार्टज काँच का एक बहुमूल्य गुण यह है कि इसका तापीय प्रसार गुणाँक बहुत ही निम्न है। इससे यह अर्थ निकलता है कि गर्म किये जाने पर या शीतित होने पर क्वार्टज काँच का आयतन लगभग अपरिवर्तित रहता है। अतएव, इससे बनी हुई वस्तुएँ काफी अधिक गर्म की जा सकती हैं तथा शीतित जल में डाली जा सकती हैं, और वे नहीं टटेंगी।

क्वार्टज काँच का उपयोग प्रयोगशाला पात्र बनाने तथा रासायनिक उद्योग में किया जाता है। इसे मर्करी-आर्क लैम्प बनाने में भी प्रयुक्त किया जाता है जिसके प्रकाश में बहुत अधिक पराबैंगनी किरणें होती हैं। चिकित्सा-विज्ञान, वैज्ञानिक कार्यों, तथा जलचित्रों के फिल्माँकन में इन लैम्पों के विविध उपयोग हैं। क्वार्टज काँच में निम्न कमियाँ हैं—इस पर काम करना कठिन है, और यह भंगुर होता है।

गलित काँच महीन रंध्रों में से (स्पिन रेटों में से) गुजारा जा सकता है तथा इससे 2 से 10 माइक्रोमीटर तक व्यास वाले काँच तन्तु—बनाये जा सकते हैं। यह

तंतु भंगुर होता है और इसका तनन बल बहुत अधिक होता है। इस तन्तु से बुने कपड़े ज्वलनशील नहीं होते हैं, तथा तापीय, वैद्युत व ध्वनि रोधी गुण रखते हैं, और रासायनिक रूप से स्थायी होते हैं।

काँच तन्तु से बनाये गये पदार्थों के बहुमूल्य गुणों के कारण इंजीनियरी के विभिन्न क्षेत्रों में उनका उपयोग काफी विस्तृत है। इनमें सर्वाधिक महत्त्वपूर्ण तथ्य ये हैं कि मूल पदार्थ सरलता से प्राप्य है और सस्ता है, तथा काँच तंतु बनाने की क्रिया अपेक्षाकृत सुगम है।

काँच तन्तु स्तर नामक नई निर्माण सामग्री काँच तंतु और विभिन्न संलिष्ट रेजिन के मिश्रण द्वारा प्राप्त की जाती है। इनका भार इस्पात की तुलना में एक तिहाई या एक चौथाई कम होता है, लेकिन प्रबलता एवं दृढ़ता के आधार पर उससे कम नहीं है। इसी कारणवश् इसे सफलतापूर्वक इस्पात व लकड़ी के स्थान पर प्रयुक्त किया जाता है। काँच तन्तु स्तर, उदाहरणतया, पाइप बनाने में प्रयोग किये जाते हैं जो उच्च जलीय दाब को सह सकें, तथा जिन्हें संक्षारण न हो। काँच तन्तु स्तरों का उपयोग मोटर उद्योग, वैमानिकी, और पोतनिर्माण में किया जाता है।

किसी पदार्थ की काचाभ अवस्था ऊस्मा-गतिज रूप से अस्थायी होती है। काँच के अस्तित्व का कारण केवल यही है कि गलित काँच को शीतित करने पर श्यानता एकदम बढ़ जाती है और क्रिस्टलीकरण घटने के लिये समय मिलता ही नहीं है। मूल पदार्थ में क्रिस्टलीकरण को त्वरित करने वाले पूरक डाल कर तथा प्रगलन क्रियाएँ निश्चित अवस्थाओं में करने पर क्रिस्टलीय काँच पदार्थ प्राप्त किये जा सकते हैं, जिन्हें काँच-मृत्तिका, सिटाल, या पाइरोसिरैम कहते हैं। जहाँ तक इनकी संरचना का सम्बन्ध है, सिटाल महीन क्रिस्टल होते हैं जो परस्पर अक्रिस्टलीय काँच की परतों द्वारा संलगन होते हैं। इनमें दृढ़ता, कठोरता, रासायनिक एवं तापीय स्थायित्व उच्च होता है। वैद्युत गुणों के आधार पर सिटाल "-रोधी" माने जाते हैं। इनका उपयोग सस्ती तथा दृढ़ निर्माण सामग्री, वैद्यत-रोधी, रेडियो संघटक, तथा रासायनिक उत्पादन प्रक्रियाओं के उपकरण बनाने में किया जा सकता है।

69. **मृत्तिका**. मृत्तिका नाम में वे पदार्थ तथा वस्तुएँ सम्मिलित हैं जो उच्चतापसह पदार्थों, जैसे क्ले, कार्बाइड और कुछ धातुओं की ऑक्साइड से बनी हैं। उपयोगों के आधार पर मृत्तिका को निम्न प्रकारों में बाँटा गया है: निर्माण, उच्चतापसह, रासायनिक स्थायी, घरेल, तथा तकनीकी। निर्माण मृत्तिका में ईंटें, छत और दीवारों की टाइलें, पाइप और नलिकाएँ आती हैं। उच्चतापसह मृत्तिका विभिन्न भट्ठियों, जैसे वात्या भट्ठी, इस्पात बनाने की भट्टी, तथा काँच बनाने की भट्ठी, की आन्तरिक परतों के लिये प्रयुक्त की जाती है। रासायनिक रूप से स्थायी मृतिका न केवल सामान्य ताप पर, अपितु उच्च ताप पर भी रासायनिक तौर पर सक्रिय माध्यमों के प्रभाव का प्रतिरोध करती है। यह रासायनिक उद्योग में प्रयुक्त की जाती है। घरेलू

मृत्तिका से मूर्त्तियाँ तथा पोर्सेलिन की वस्तुएँ बनायी जाती हैं। तकनीकी मृत्तिका प्रतिरोधियों, संधारित्र, मोटर गाड़ियों एवं वायुयानों के स्फूलिंग प्लग, उच्चताप की क्रूसिबल, एवं ताप-वैद्युत नलिकाएँ बनाने में प्रयुक्त की जाती है।

मृत्तिका की वस्तुएँ बनाने की क्रिया के निम्न स्तर हैं: मृत्तिका पिंड को तैयार करना, संच बनाना, शुष्कन, और भर्जन। मूल पदार्थ की प्रकृति तथा अन्त उपयोग पर निर्भर करते हुये ये प्रक्रियाएँ पृथक्-पृथक की जाती हैं। उदाहरणतया, ईंट बनाने में, मूल पदार्थ—अन्य खनिजों के साथ क्ले का मिश्रण—को अवचूर्णित किया जाता है, फिर उसे मिलाकर नम कर दिया जाता है। इस प्लास्टिक लोई को संच में ढाल कर शुष्कन किया जाता है, और फिर (प्रायः 900° सें० पर) भर्जन किया जाता है। भर्जन के समय (जिसे ज्वालन, बेकिंग, तथा निस्तापन कहते हैं) ठोस अवस्था में रासायनिक अभिक्रियाओं के कारणवश् सिंटरन हो जाता है। सिंटरन एकदम निश्चित अवस्थाओं में होता है, तथा इसके फलस्वरूप पूर्व निश्चित गुणों वाला पदार्थ प्राप्त होता है। क्ले के भर्जन के समय घटने वाली मल अभिक्रिया को निम्न समीकरण द्वारा आरेखी रूप में व्यक्त किया जा सकता है:

$$3[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O] = 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiO_2 + 6H_2O \uparrow$$

कुछ मृत्तिका वस्तुएँ ग्लेज द्वारा ढकी होती हैं—जो एक काचाभ पदार्थ की महीन परत है। इस कार्य के लिये वस्तु पर क्वार्टज, फेल्डस्पार तथा कुछ अन्य पूरकों की परत चढ़ा कर भर्जन किया जाता है। ग्लेज मृत्तिका वस्तु को जलसह बनाती है, धूल, अम्लों व क्षारों से रक्षा करती हैं, और इस वस्तु को द्युति प्रदान करती है।

70. सीमेन्ट. सिलीकेट उद्योग द्वारा बनाये जाने वाले सर्वाधिक महत्वपूर्ण पदार्थों में एक पदार्थ सीमेंट है जिसे अत्याधिक विशाल मात्रा में निर्माण कार्य में प्रयुक्त किया जाता है।

साधारण सीमेंट (सिलीकेट सीमेंट) को क्ले तथा चूने के मिश्रण का भर्जन करके प्राप्त किया जाता है। सीमेंट मिश्रण के भर्जन में कैल्सियम कार्बोनेट कार्बन डाइऑक्साइड और कैल्सियम ऑक्साइड में वियोजित हो जाता है, तथा अन्तिम क्ले के साथ अभिक्रिया करके कैल्सियम सिलीकेट और ऐलुमिनेट बनाता है।

प्रायः सीमेंट मिश्रण कृत्रिम रूप से बनाया जाता है। लेकिन कभी-कभी चूना पत्थर तथा क्ले शैल, जिन्हें मार्ल कहते हैं, प्रकृति में पाये जाते हैं। इनका संयोजन सीमेंट मिश्रण के संयोजन से एकदम मिलता है।

साधारणतया, सीमेंट का रासायनिक संयोजन उसमें विद्यमान ऑक्साइडों के प्रतिशत में व्यक्त किया जाता है। इनमें से मुख्य ऑक्साइड हैं: CaO, Al_2O_3, SiO_2 तथा Fe_2O_3।

जल के साथ मिश्रित होकर सिलीकेट सीमेंट लोई बन जाती है जो कुछ समय

पश्चात् कठोर हो जाती है। लोई अवस्था से कठोर अवस्था में संक्रमण "जमाई" कहलाता है।

सीमेंट का जमाव तीन चरणों में होता है। प्रथम चरण में जल के साथ सीमेंट कणों के सतही स्तरों की अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है:

$$3CaO \cdot SiO_2 + nH_2O = 2CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O + Ca(OH)_2 + (n-3)H_2O$$

सीमेंट लोई में विद्यमान विलयन से कैल्सियम हाइड्रोआक्साइड अक्रिस्टलीय अवस्था में पृथक हो जाती है, तथा सीमेंट कणों को लपेटते हुये उन्हें एक गठित पिंड में रूपांतरित कर देती है। यह द्वितीय चरण है—सीमेंट का यथातथ्य जमाव। इसके पश्चात् तृतीय चरण आरभ होता है—क्रिस्टलीकरण या कठोरीकरण। कैल्सियम हाइड्रोऑक्साइड के कण दृढ़ होकर सुईनुमा क्रिस्टलों में रूपांतरित हो जाते हैं जो कैल्सियम सिलीकेट पिंड को अधिक सुसम्बद्ध बना देते हैं। इसके परिणामस्वरूप सीमेंट के यांत्रिकीय बल में अधिक वृद्धि हो जाती है।

जब सीमेंट जमाने के लिये प्रयुक्त की जाती है तो इसे प्रायः जल एवं रेत के साथ मिश्रित किया जाता है जिसे सीमेंट चूर्णलेप कहते हैं।

सीमेंट चूर्णलेप को बजरी या अवचूर्णित पत्थरों के साथ मिलाकर कंक्रीट बनाया जाता है। इसे मेहराब, पुल, जलाशय, निवास-भवन आदि के निर्माण में प्रयुक्त किया जाता है। लोह या इस्पात की छड़ों से बने ढ़ाँचों के साथ कंक्रीट की इमारतें प्रबलित कंक्रीट कहलाती है।

जार के समय रूस में सीमेंट का उत्पादन बहुत ही कम था। अक्तूबर क्रांति के पश्चात् निर्माण-सामग्री के लिये राष्ट्रीय अर्थ-व्यवस्था की बढ़ती हुई आवश्यकता सीमेंट उद्योग की वृद्धि का कारण बनी। औद्योगिक एवं निवास निर्माण की विस्तृत योजना के परिणामस्वरूप सीमेंट उद्योग का और अधिक विकास हुआ। यह निम्न आँकड़ों से स्पष्ट है:

वर्ष	करोड़ टन
1913	.18
1940	.57
1953	.16
1980	1.25

सिलीकेट सीमेंट के अतिरिक्त, अन्य प्रकार की सीमेंट भी बनाई जाती हैं, विशेषतः, ऐलुमिना तथा अम्ल-प्रतिरोधी सीमेंट।

ऐलुमिना सीमेंट प्राप्त करने के लिये चूने के साथ बॉक्साइड (एक प्राकृतिक ऐलुमिनियम ऑक्साइड) के महीन अवचूर्णिक मिश्रण का संलगन किया जाता है।

सिलीकेट सीमेंट की तुलना में इस सीमेंट में विद्यमान ऐलुमिनियम ऑक्साइड का अंश अधिक होता है। इसके मुख्य घटक विभिन्न कैल्सियम ऐलुमिनेट हैं। सिलीकेट सीमेंट की तुलना में ऐलुमिना सीमेंट अधिक शीघ्रता से कठोर हो जाती है। सिलीकेट सीमेंट की अपेक्षा ऐलुमिना सीमेंट अधिक बहुमूल्य होती है तथा इसी कारणवश् यह केवल विशेष निर्माण कार्यों में प्रयुक्त की जाती है।

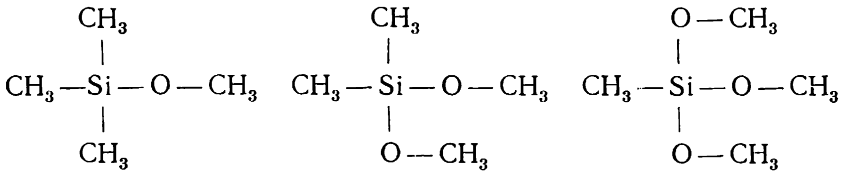
अम्ल-प्रतिरोधी सीमेंट महीन अवचूर्णित क्वार्टज रेत तथा "सक्रिय" सिलीका पदार्थ का मिश्रण है जिसकी सतह अधिक विकसित होती है। यह पदार्थ या तो ट्रिपोली होता है जिसकी रासायनिक अभिक्रिया पहले ही हो चुकी होती है, या कृत्रिम रूप से प्राप्त की गई सिलीकेन डाइऑक्साइड होती है। इस मिश्रण में सोडियम सिलीकेट का विलयन डालने पर एक प्लास्टिक लोई प्राप्त होती है जो एक स्थायी पिंड में रूपांतरित हो जाती है। यह पिंड हाइड्रोजन फ्लुओराइड के अतिरिक्त सभी अम्लों का प्रतिरोध करता है।

अम्ल-रोधी सीमेंट का उपयोग मुख्यतः जमानेवाले के रूप में रासायनिक उपकरणों में अम्ल-रोधी टाइलों की परतें बिछाने में किया जाता है। इसे कभी-कभी अधिक बहुमूल्य लेड के स्थान पर भी प्रयुक्त किया जाता है।

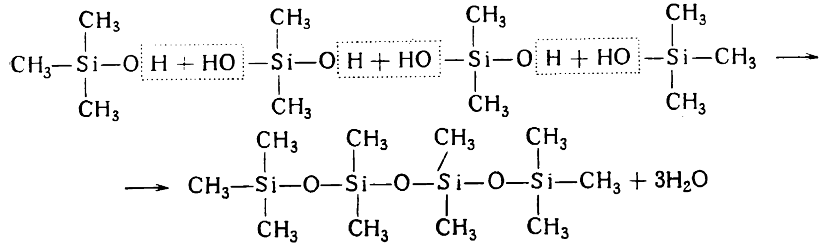
71. आर्गेनो-सिलीकन यौगिक. ऐसे अनेक सिलीकेन यौगिक ज्ञात है जिनमें सिलीकेन परमाणु कार्बन परमाणुओं के साथ रासायनिक रूप से आवंधित हैं। इन्हें आर्गेनोसिलिकन कहते हैं।

सन् 1936 में सोवियत वैज्ञानिक क० अन्द्रियानोव ने उच्च-आण्विक आर्गेनोसिलिकन यौगिकों की संश्लेषण विधि प्रस्तुत की, जो अब बहुमूल्य गुणों वाले अनेक उत्पादों को औद्योगिक स्तर पर बनाने की विधि का आधार है।

अन्द्रियानोव के आर्थोसिलिसिक अम्ल $Si(OH)_4$ के अवकलजों के एस्टरों का संश्लेषण किया, जिनमें हाइड्रोकार्बन मूलकों ने एक, दो या तीन हाइड्रोक्सिल ग्रुपों का विस्थापन किया है। उदाहरणतया,



इन एस्टरों के जलापघटन से सिलिकन के सदृश हाइड्रोक्सिलयुक्त यौगिक प्राप्त होने चाहिये, परन्तु ये एकदम संघनित होकर जल के अणुओं को पृथक करके बहुसंघनितों को बनाते हैं। उदाहरणतया, $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$ तथा $(CH_3)_3SiOCH_3$ के मिश्रण से प्राप्त पदार्थों का संघनन निम्न प्रकार हो सकता है:



कम मात्रा में संघनन होने पर (यदि अणुओं में लगभग दस सिलिकन परमाणु हैं) उत्पाद द्रव होते हैं जो स्नेहक तेल के रूप में प्रयुक्त किये जाते हैं। विस्तृत तापमान अंतराल के अन्तर्गत श्यानता में नगण्य परिवर्तन तथा इनका रासायनिक स्थायित्व इनके बहुमूल्य गुणों में से हैं। सामान्य स्नेहकों की तुलना में, जो संतृप्त हाइड्रोकार्बनों के मिश्रण होते हैं, ये उच्च ताप के प्रति काफी अधिक रोधन करते हैं।

अतिसंघनन से रेजिनी उत्पाद प्राप्त होते हैं। Si – O आबन्ध का बल उच्च होने के कारण ऊष्मा के प्रति ऐसे रेजिनों का रोधन उच्च होता है। ये श्रेष्ठ वैद्युत-रोधी भी होते हैं तथा उन चालकों के रोधन के लिये प्रयुक्त होते हैं जहाँ सामान्य रोधन उच्च ताप के कारण शीघ्रता से नष्ट हो जाता है। आर्गोनोसिलिकनों से रबड़-जैसा पदार्थ बनाया जाता है जिनकी प्रत्यास्थता – 60° सें० से + 200° सें० तक ताप पर सुरक्षित रहती है तथा 300° सें० पर भी नष्ट नहीं होती।

आर्गोनोसिलिकन का उपयोग काँच, कागज, कपड़ा, तथा निर्माण-सामग्री को जलसह बनाने में किया जाता है।

जर्मेनियम, टिन, लेड

72. जर्मेनियम (Germunium). यह तत्व-जिसकी विद्यमानता की भविष्यवाणी 1886 में मेन्देलीफ ने अपनी आवर्ती सारणी के आधार पर की थी, 1871 में जर्मन रसायनज्ञ स० विलेन्कर द्वारा ज्ञात किया गया (दे० भाग 1, पृ० 62)। भू-पर्पटी में जर्मेनियम की कुल मात्रा लगभग 0.0007% (द्र०) है। ऐसे खनिज बहुत ही विरल हैं जिनमें जर्मेनियम की कुछ मात्रा विद्यमान हो। साधारणतया, इसका उत्पादन अलौह धातु अयस्कों की प्रक्रिया में प्राप्त उपोत्पादों से, और कुछ निश्चित कोटियों के कोयले के ज्वलन में शेष भस्म से भी किया जाता है।

संहत अवस्था में जर्मेनियम का रंग रजत जैसा होता है तथा इसका स्वरूप धातु की भाँति होता है। सामान्य ताप पर यह वायु, ऑक्सीजन, जल, हाइड्रोक्लोरिक तथा तनु सल्फ्यूरिक अम्लों की प्रक्रिया के प्रति स्थायी रहता है। नाइट्रिक और सान्द्रित सल्फ्यूरिक अम्ल इसका उपचयन डाइऑक्साइड GeO_2 में कर देते हैं, विशेषकर

जब इसे गर्म किया जाता है :

$$Ge + 2H_2SO_4 = GeO_2 \downarrow + 2SO_2 \uparrow + 2H_2O$$

हाइड्रोजन परऑक्साइड की उपस्थिति में जर्मेनियम क्षारों के साथ अभिक्रिया करता है तथा जर्मेनिक अम्ल के लवण – जर्मेनेट बनाता है। उदाहरणतया,

$$Ge + 2NaOH + 2H_2O_2 = NaGeO_3 + 3H_2O$$

जर्मेनियम (II) के यौगिक कम स्थायी होते हैं। जर्मेनियम की अधिक विशेषता रखने वाले वे यौगिक होते हैं जिनमें इसकी उपचयन सँख्या + 4 होती है।

जर्मेनियम डाइऑक्साइड GeO_2 श्वेत क्रिस्टल बनाती है जिनका घनत्व 4.703 ग्रा०/सें·मी०^3 होता है तथा ये जल में काफी विलीन हो जाते हैं; और यह विलयन वैद्युतधारा का चालन करता है। इस डाइऑक्साइड को बनाने की अनेक विधियाँ हैं, जैसे ऑक्सीजन में जर्मेनियम को गर्म करके या सान्द्रित नाइट्रिक अम्ल के साथ इसका उपचयन करके डाइऑक्साइड प्राप्त की जा सकती है।

जर्मेनियम डाइऑक्साइड एक उभयधर्मी यौगिक है जिसके अम्लीय गुण अत्यधिक हावी होते हैं। इसके फलस्वरूप, यह क्षारों में सरलता से विलीन हो जाती है तथा जर्मेनेट बनाती है।

जर्मेनियम हाइड्राइड – हाइड्रोजन के प्रवाह में सोडियम सम्मिश्रण के साथ जर्मेनियम टेट्राक्लोराइड $GeCl_4$ की अभिक्रिया करके, या अम्लों की मदद से मैग्नीशियम के साथ जर्मेनियम के ऐलॉय का वियोजन करके जर्मेनियम टेट्राहाइड्राइड GeH_4 प्राप्त की जा सकती है। यह एक रंगहीन गैस है जो, आर्सेनिक हाइड्राइड की भाँति, गर्म किये जाने पर वियो जत हो जाती है तथा अभिक्रिया पात्र की दीवारों पर धात्विक दर्पण बनाती है।

सरलतम जर्मेनियम हाइड्राइड के बनाने में इसके समजातीय Ge_2H_6 तथा Ge_3H_8 की कुछ मात्रा प्राप्त होती है।

जर्मेनियम में अर्धचालक गुण होते हैं, तथा यह इसके मुख्य उपयोग का आधार है। अर्धचालक उपकरणों के निर्माण में प्रयुक्त होने वाले जर्मेनियम को भली प्रकार परिशुद्ध किया जाता है। इसकी अनेक विधियाँ हैं। इनमें से एक सर्वाधिक महत्वपूर्ण विधि जोन गलन प्रक्रम है (दे० विभाग 79)। परिशुद्ध जर्मेनियम को निश्चित गुण प्रदान करने के लिये उसमें निश्चित अशुद्धियाँ प्रवेश की जाती हैं। इनमें आवर्ती सारणी के तृतीय तथा पाँचवें ग्रुपों के तत्त्व सम्मिलित हैं, उदाहरणतया, आर्सेनिक, ऐन्टीमनी, ऐलुमिनियम, तथा गैलीयम। जर्मेनियम पर आधारित अर्धचालक उपकरण (दिष्टकारी, प्रवर्धक) रेडियो और दूरदर्शन इंजिनियरी में, और रेडार एवं कम्प्यूटरों में प्रयुक्त किये जाते हैं। जर्मेनियम का उपयोग प्रतिरोधी थर्मामीटर में भी किया जाता है।

जर्मेनियम यौगिकों में, उदाहरणतया, GeO उल्लेखनीय है जो उन काँट के संयोजन में विद्यमान होता है जिनका अपवर्तनाँक स्पेक्ट्रम के अवरक्त भाग में उच्च होता है।

73. **टिन (Stannum).** टिन की गिनती बहुत प्रचलित धातुओं में नहीं की जाती (भू-पर्पटी में इसकी मात्रा 0.04% है), लेकिन यह अयस्क से सरलतापूर्वक प्राप्त हो जाता है। इसी कारणवश् प्राचीन काल में यह कॉपर के साथ अपने ऐलॉय के रूप में (ताँबा) ज्ञात था। टिन प्राय: अपने ऑक्सीजन यौगिक SnO_2 के रूप में मिलता है, जिसे रांगा पत्थर या वंग प्रस्तर कहते हैं। यह अन्तिम का कोयले द्वारा अपचयन करके प्राप्त होता है।

स्वतंत्र अवस्था में टिन रजत-श्वेत वर्ण का मृदु धातु है। टिन की छड़ी को मोड़ने पर एक विशिष्ट चटाकेदार ध्वनि निकलती है जो पृथक-पृथक क्रिस्टलों के बीच घर्षण के कारण होती है। टिन मृदु तथा तन्य होता है और इसे सरलतापूर्वक महीन परतों, जिन्हें टिन पन्नी कहते हैं, में ढाला जा सकता है।

सामान्य श्वेत टिन के अतिरिक्त, जो चतुष्कोणीय विन्यास में क्रिस्टलित होता है, एक अन्य रूपांतर होता है–ग्रे टिन–जो वर्गाकार विन्यास में क्रिस्टलित होता है तथा इसका घनत्व भी निम्न होता है। श्वेत टिन 14° सें० से अधिक ताप पर स्थायी रहता है, तथा ग्रे टिन इस ताप से निम्न ताप पर स्थायी रहता है। अतएव, शीतित करने पर श्वेत टिन ग्रे टिन में रूपांतरित हो जाता है। चूँकि इस रूपांतरण में धातु के घनत्व में बहुत अधिक परिवर्तन होते हैं, तो यह टिन भूरे पाउडर के रूप में प्राप्त होता है। इस परिघटना का नाम टिन प्लेग रखा गया। श्वेत टिन से भूरे टिन में इस रूपांतरण की अधिकतम गति लगभग –30° सें० पर होती है; तथा यह गति ग्रे टिन क्रिस्टलों के मूलों की उपस्थिति में और अधिक हो जाती है।

बेयरिंग के निर्माण में एन्टीमनी तथा ताम्र के साथ टिन के ऐलॉय प्रयुक्त किये जाते हैं। इन ऐलायों में (टिन बाबीट धातु) उच्च घर्षणरोधी गुण होते हैं। लेड के साथ टिन के ऐलॉय–सोल्डर–सोल्डन में काफी प्रयोग होते हैं।

सामान्य ताप पर टिन वायु में उपचयित नहीं होता, लेकिन इसके गलनाँक से अधिक गर्म किये जाने तर यह धीरे-धीरे टिन डाइऑक्साइड SnO_2 में रूपांतरित हो जाता है।

जल टिन के साथ अभिक्रिया नहीं करता। तनु हाइड्रोक्लोरिक तथा सल्फ्यूरिक अम्ल इसके साथ धीरे-धीरे अभिक्रिया करते हैं, जिसका कारण है इस धातु पर हाइड्रोजन उत्सर्जन की उच्च अतिवोल्टता। उपर्युक्त अम्लों के सान्द्रित विलयन, विशेषकर जब गर्म किये जाते हैं, टिन को विलीन कर देते हैं। टिन (II) क्लोराइड हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में, तथा टिन (IV) सल्फेट सल्फ्यूरिक अम्ल में प्राप्त होते हैं:

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2 \uparrow$$

$$Sn + 4H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2SO_2 \uparrow + 4H_2O$$

नाइट्रिक अम्ल की सान्द्रता तथा तापमान जितना अधिक होगा, उतनी ही तीव्रता से टिन इसके साथ अभिक्रिया करेगा। तनु अम्ल में, विलेयशील टिन (II) नाइट्रेट प्राप्त होता है:

$$4Sn + 10HNO_3 = 4Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_2 + 3H_2O$$

सान्द्रित अम्ल में टिन (IV) के यौगिक, मुख्यत: अविलेय बीटास्टैनिक अम्ल प्राप्त होता है जिसका संयोजन लगभग H_2SnO_3 सूत्र के सदृश हैं:

$$Sn + 4HNO_3 = H_2SnO_3 \downarrow + 4NO_2 + H_2O$$

टिन सान्द्रित क्षारों में भी विलीन हो जाता है। इस स्थिति में स्टैनस अम्ल H_2SnO_2 के लवण स्टैनाइट-प्राप्त होते हैं:

$$Sn + 2NaOH = Na_2SnO_2 + H_2 \uparrow$$

विलयनों में, स्टैनाइट जलयोजित रूप में विद्यमान होते हैं, और हाइड्रोक्सोस्टैनाइट बनाते हैं, जैसे,

$$Na_2SnO_2 + 2H_2O = Na_2[Sn(OH)_4]$$

वायु में, टिन के ऊपर ऑक्साइड की एक महीन परत चढ़ जाती है जिसका रक्षी प्रकार्य होता है। अतएव, सामान्य संक्षारक प्रक्रिया की अवस्था में यह रासायनिक रूप से स्थायी धातु है। टिन के सम्पूर्ण उत्पादन का 40% भाग खाद्य पदार्थों के सम्पर्क में आने वाली लोह की वस्तुओं, मुख्यत: डिब्बों, में परत चढ़ाने में प्रयुक्त किया जाता है। इसका कारण ऊपर बनाया गया टिन का रासायनिक स्थायित्व है, तथा यह तथ्य है कि लोह पर इसका आवरण सरलता से चढ़ाया जा सकता है, और इसके संक्षारण के उत्पाद हानिकारक नहीं हैं।

टिन स्थायी यौगिक बनाता है जिनमें इसकी उपचयन संख्या $+2$ या $+4$ होती है।

टिन (II) के यौगिक. टिन (II) ऑक्साइड SnO एक गहरा भूरा पाउडर है जो कार्बन डाइऑक्साइड के माध्यम में टिन (II) हाइड्रोऑक्साइड $Sn(OH)_2$ के वियोजित होने के फलस्वरूप बनता है।

टिन (II) हाइड्रोऑक्साइड $Sn(OH)_2$ टिन (II) के लवण तथा क्षारों की अभिक्रिया के फलस्वरूप श्वेत अवक्षेप के रूप में प्राप्त होता है।

$$Sn^{+2} + 2OH^- = Sn(OH)_2 \downarrow$$

टिन (II) हाइड्रोऑक्साइड एक उभयधर्मी यौगिक है। यह अम्लों एवं क्षारों में शीघ्रता से विलीन हो जाता है; क्षारों में विलीन होकर यह हाइड्रोऑक्सोस्टैनाइट बनाता है।

$$Sn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Sn(OH)_4]$$

टिन II क्लोराइड $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ रंगहीन क्रिस्टल बनाता है। टिन (II) क्लोराइड गर्म होने पर यह जल में अत्यधिक तनु हो जाने पर अंशतः जलवियोजित हो जाता है, और क्षारकीय लवण का अवक्षेप बनाता है:

$$SnCl_2 + H_2O \rightleftarrows SnOHCl \downarrow + HCl$$

टिन क्लोराइड एक अपचायक है। उदाहरणतया, यह लोह (III) क्लोराइड $FeCl_3$ को लोह (II) क्लोराइड $FeCl_2$ में अपचयित कर देता है:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$$

जब टिन (II) क्लोराइड पारद (II) क्लोराइड (संक्षारक ऊर्ध्वपातज) $HgCl_2$ के साथ अभिक्रिया करता है, तो पारद (I) क्लोराइड (कैलोमेल) Hg_2Cl_2 प्राप्त होता है:

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 \downarrow + SnCl_4$$

टिन (IV) के यौगिक. टिन डाइऑक्साइड SnO_2 प्रकृति में मिलती है तथा इसे वायु में धातु का ज्वलन करके या धातु को नाइट्रिक अम्ल के साथ उपचयित करके भर्जन द्वारा कृत्रिम रूप से प्राप्त किया जाता है। टिन डाइऑक्साइड का उपयोग श्वेत ग्लेज और इनैमल बनाने में किया जाता है।

टिन (IV) हाइड्रोऑक्साइड स्टैनिक अम्ल कहलाती हैं तथा इनके दो रूपांतरण ज्ञात हैं: अल्फा-स्टैनिक अम्ल और बीटास्टैनिक अम्ल।

अल्फा-स्टैनिक अम्ल H_2SnO_3 को बनाने के लिये टिन (IV) क्लोराइड के विलयन पर अमोनिया के जलीय विलयन की अभिक्रिया कराई जाती है:

$$SnCl_4 + 4NH_4OH = H_2SnO_3 \downarrow + 4NH_4Cl + H_2O$$

श्वेत अवक्षेप धीरे-धीरे शुष्क होने पर जल निष्कासित कर देता है और टिन डाइऑक्साइड में रूपांतरित हो जाता है। अतएव, किसी निश्चित संयोजन वाला अम्ल प्राप्त करना असम्भव है। यही कारण है अल्फास्टैनिक अम्ल का उपर्युक्त सूत्र सरलतम सम्भव सूत्र है। इस अम्ल का संयोजन $mSnO_2 \cdot nH_2O$ सूत्र द्वारा व्यक्त अधिक सही होगा।

अल्फा-स्टैनिक अम्ल क्षारों में सरलता से विलीन हो जाता है तथा मिश्रित ऋणायन $[Sn(OH)_6]^{2-}$ युक्त लवण बनाता है जिन्हें हाइड्रोऑक्सोस्टैनेट कहते हैं:

$$H_2SnO_3 + 2NaOH + H_2O = Na_2[Sn(OH)_6]$$

सोडियम हाइड्रोऑक्सोस्टैनेट विलयन में क्रिस्टलों के रूप में पृथक हो जाता है जिनका संयोजन $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ सूत्र द्वारा व्यक्त किया जा सकता है। यह लवण

रंजन में रंग बंधक के रूप में तथा सिल्क में पूरक के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। सिल्क वस्त्रों, जिनकी रंजन से पूर्व टिन यौगिकों के साथ प्रक्रिया कर दी जाती है, में कभी-कभी 50% टिन (द्रव्यमान) विद्यमान होता है।

अल्फा-स्टैनिक अम्ल अन्य अम्लों में भी विलीन हो जाता है तथा टिन (IV) लवण बनाता है। उदाहरणतया,

$$H_2SnO_3 + 4HCl \rightleftarrows SnCl_4 + 3H_2O$$

हाइड्रोजन क्लोराइड की अति होने पर टिन (IV) टेट्राक्लोराइड हाइड्रोजन क्लोराइड के दो अणु प्रदान कर देती है और मिश्रित क्लोरोस्टैनिक अम्ल $H_2[SnCl_6]$ बनाती है। इस अम्ल के अमोनियम लवण $(NH_4)_2[SnCl_6]$ का उपयोग सोडियम हाइड्रोऑक्सोस्टैनेट के उपयोग की भाँति ही होता है।

टिन के साथ सान्द्रित नाइट्रिक अम्ल की अभिक्रिया के फलस्वरूप श्वेत पाउडर के रूप में बीटा-स्टैनिक अम्ल प्राप्त होता है (दे० ऊपर) इसका संयोजन अल्फा-स्टैनिक अम्ल की भाँति एकदम अनिश्चित है। अन्तिम के विपरीत, यह अम्लों में या क्षारीय विलयनों में विलीन नहीं होता है। लेकिन क्षारों के साथ संलगन के समय इसे स्टैनेट के रूप में विलयन में स्थानांतरित किया जा सकता है। यदि अल्फा-स्टैनिक अम्ल को उस विलयन के सम्पर्क में रखा जाये जिससे यह पुनः प्राप्त किया गया है, तो यह धीरे-धीरे बीटा-स्टैनिक अम्ल में रूपांतरित हो जाता है।

टिन (IV) क्लोराइड या टिन टेट्राक्लोराइड 112° सें० क्वथनांक वाला द्रव है जो वायु में तीव्रता से धूमित हो जाता है। धात्विक टिन या टिन (II) क्लोराइड के साथ क्लोरीन की अभिक्रिया के फलस्वरूप टिन (IV) क्लोराइड बनती है। व्यापरिक पैमाने पर इसका उत्पादन मुख्यतः फेंक दी गई टिन प्लेटों (पुराने टिन डिब्बों) पर क्लोरीन की अभिक्रिया से होता है।

टिन (IV) क्लोराइड जल में विलीन हो जाती है तथा इसे विलयनों से अनेक क्रिस्टल हाइड्रेटों, जैसे $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, के रूप में पृथक् किया जा सकता है।

जलीय विलयनों में, जैसे तनु विलयनों में, टिन (IV) क्लोराइड जलापघटित हो जाती है और अल्फा-स्टैनिक उम्ल प्राप्त होता है :

$$SnCl_4 + 3H_2O \rightleftarrows H_2SnO_3 + 4HCl$$

दिन (IV) हाइड्राइड या स्टैनेन SnH_4 एक रंगहीन अत्यधिक विषैली गैस है। यह −52° सें० पर द्रवित हो जाती है, और सामान्य ताप पर यह धीरे-धीरे टिन और हाइड्रोजन में वियोजित हो जाती है।

टिन सल्फाइड—हाइड्रोजन सल्फाइड और टिन (II) क्लोराइड के विलयन की अभिक्रिया के फलस्वरूप टिन (II) सल्फाइड SnS का भरा अवक्षेप प्राप्त होता है।

उन्हीं अवस्थाओं में, टिन (IV) क्लोराइड के विलयन से टिन डाइसल्फाइड [या टिन (IV) सल्फाइड] SnS_2 का पीत अवक्षेप प्राप्त होता है। सल्फर तथा अमोनियम क्लोराइड के साथ टिन शेविंग्स को गर्म करके भी टिन डाइसल्फाइड प्राप्त की जा सकती है। इस प्रकार प्राप्त की गई डाइसल्फाइड स्वर्ण-पीत स्केल के रूप में होती है तथा "स्वर्ण पन्नी" के नाम से लकड़ी स्वर्णपट्टन के लिये प्रयुक्त की जाती है।

टिन डाइसल्फाइड क्षारीय धातु और अमोनियम सल्फाइड के विलयनों में विलीन हो जाती है और उत्पाद के रूप में थायोस्टैनिक अम्ल के लवण H_2SnS_3 प्राप्त होते हैं जो शीघ्रता से विलीन हो जाते हैं:

$$SnS_2 + (NH_4)_2 S = (NH_4)_2 SnS_3$$

स्वतंत्र थायोस्टैनिक अम्ल अज्ञात है। इसके लवणों (थायोस्टैनेट) पर अम्लों की अभिक्रिया के परिणामस्वरूप हाइड्रोजन सल्फाइड उत्सर्जित होती है तथा टिन डाइसल्फाइड पुनः प्राप्त होती है:

$$(NH_4)_2 SnS_3 + 2HCl = SnS_2 \downarrow + H_2S \uparrow + 2NH_4Cl$$

टिन (II) सल्फाइड क्षारीय धातुओं तथा अमोनियम सल्फाइड में विलीन नहीं होती, परन्तु अमोनियम तथा क्षारीय धातु पालीसल्फाइड इसे विलीन करके थायोस्टैनेट बनाते हैं:

$$SnS + (NH_4)_2 S_2 = (NH_4)_2 SnS_3$$

74. **लेड (Plumbum).** भू-पर्पटी में लेड की मात्रा 0.0016% (द्रव्यमान) है। लेड प्राप्त करने की सर्वाधिक महत्वपूर्ण अयस्क लेड ग्लान्स या गैलेनाइट PbS है।

लेड के उत्पादन में सर्वप्रथम धात्विक प्रक्रिया भर्जन है जिसमें लेड सल्फाइड ऑक्साइड में रूपांतरित हो जाती है:

$$PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$$

प्राप्त लेड (II) ऑक्साइड कोक के साथ मिश्रण में गलित की जाती है, तथा इसका उत्पाद श्याम लेड होता है। इसमें अनेक धातुओं के अधिमिश्रण होते हैं तथा इसका और अधिक शुद्धिकरण किया जाता है।

लेड एक नील-श्वेत भारी धातु है। यह बहुत ही मृदु होता है तथा इसे चाकू द्वारा काटा जा सकता है।

इंजीनियरी में लेड का प्रयोग काफ़ी प्रचलित है। इसकी अधिकतर मात्रा केबिल आवरण तथा बैटरी प्लेट बनाने में प्रयुक्त होती है। सल्फ्यूरिक अम्ल कारखाने में लेड टॉवर के ढाँचे बनाने में, शीतच लित्रों की कुंडली बनाने में, तथा संयन्त्र के अन्य

महत्वपूर्ण भाग बनाने में प्रयुक्त होता है। लेड से बारूद तथा गोलियाँ भी बनाई जाती है। यह अनेक ऐलॉयों, जैसे बेयरिंग ऐलॉय, टाईप धातु तथा सोल्डरों में प्रयक्त किया जाता है। लेड गामा विकिरणों का भला अवशोषक है और रेडियोऐक्टिव पदार्थों के साथ कार्य करने में अन्तिम से रक्षा कार्य के लिये प्रयोग किया जाता है।

लेड की एक निश्चित मात्रा टेट्राऐथिल लेड के उत्पादन में प्रयुक्त होती है (दे० पृ 163)।

वायु में लेड पर ऑक्साइड की एक महीन परत शीघ्रता से वन जाती है जो और अधिक ऑक्सीकरण से इसकी रक्षा करती है। स्वयं जल लेड के साथ अभिक्रिया नहीं करता, लेकिन वायु की उपस्थिति में लेड का धीरे-धीरे जल द्वारा विनाश हो जाता है और लेड (II) हाइड्रोऑक्साइड बनती है:

$$2Pb + O_2 + 2H_2O = 2Pb(OH)_2$$

कठोर जल के सम्पर्क में लेड पर अविलेय लवणों की रक्षी परत जम जाती है (मुख्यत: लेड सल्फेट तथा क्षारकीय लेड कार्बोनेट) जो इस पर जल की और अभिक्रिया होने से तथा हाइड्रोऑक्साइड के बनने से रक्षा करती है।

तनु हाइड्रोक्लोरिक तथा सल्फ्यूरिक अम्ल लेड के साथ अभिक्रिया लगभग नहीं करते हैं। इसका कारण है लेड पर उत्सार्जित हाइड्रोजन की अत्यधिक अतिवोल्टता तथा विलीन हो रहे धातु की सतह पर विद्यमान लेड क्लोराइड तथा सल्फेट की निम्न विलेयता। सान्द्रित सल्फ्यूरिक अम्ल में, विशेषत:, गर्म किये जाने पर, लेड तीव्रता से विलीन हो जाता है, और विलेयशील अम्लीय लवण $Pb(HSO_4)_2$ प्राप्त होता है

लेड नाइट्रिक अम्ल में शीघ्रता से विलीन हो जाता है तथा और अधिक शीघ्रता से तीव्र सान्द्रित की अपेक्षा सामान्यत: सान्द्रित अम्लों में विलीन होता है। इसका कारण है—अम्लीय सान्द्रता में वृद्धि होने के साथ संक्षारक उत्पाद—लेड नाइट्रेट—की विलेयता कम हो जाती है। लेड ऐसीटिक अम्ल में अपेक्षाकृत सरलता से विलीन हो जाता है जिसमें विलीन ऑक्सीजन विद्यमान होती है।

लेड क्षारों में भी विलीन हो जाता है, हालाँकि विलीन होने की गति मंद होती है। गर्म तनु विलयनों में विलीन होने की प्रक्रिया अधिक तीव्र होती है। इसके उत्पाद है: हाइड्रोक्सोप्लम्बाइट, उदाहरणतया:

$$Pb + 4KOH + 2H_2O = K_4[Pb(OH)_6] + H_2\uparrow$$

पोटैशियम हाइड्रोक्सोप्लम्बाइड

लेड के सभी विलेय यौगिक विषैले हैं।

लेड के लिये विशिष्ट उपचयन संख्याएँ +2 तथा +4 हैं। +2 उपचयन संख्या वाले यौगिक काफी अधिक स्थायी होते हैं तथा इनकी सँक्या भी अधिक है।

लेड (II) के यौगिक – लेड (II) ऑक्साइड PbO एक पीत पाउडर है जो वायु में गलित लेड के गर्म करने पर प्राप्त होती है। लगभग 500° सें० पर भर्जन करने पर इसका वर्ण लाल-पीत हो जाता है तथा इस स्वरूप में इसे लिथार्ज कहते हैं। लेड (II) ऑक्साइड को बैटरी प्लेटों में सेल की पूर्ति के लिये, काँच की कुछ कोटियों के निर्माण में, तथा अन्य लेड यौगिकों के उत्पादन में मूल पदार्थ के रूप में प्रयुक्त किया जाता है।

लेड (II) के विलेय लवणों के साथ क्षारों की अभिक्रिया के फलस्वरूप लेड (II) हाइड्रोऑक्साइड $Pb(OH)_2$ बनती है। इसमें उभयधर्मी गुण होते हैं। यह अम्लों में विलीन होकर लेड (II) के लवण वनाती है तथा क्षारों में विलीन होकर हाइड्रोक्सोप्लम्बाइट वनाती है, जैसे :

$$Pb(OH)_2 + 4NaOH = Na_4[Pb(OH)_6]$$

जब $Pb(OH)_2$ शुष्क क्षारों के साथ संलगन करती है, तो प्लम्बाइट नामक लवण बनते हैं :

$$Pb(OH)_2 + 2NaOH = Na_2PbO_2 + 2H_2O$$

सोडियम
प्लम्बाइड

हाइड्रोजन क्लोराइड या विलेय क्लोराइडों के साथ लेड (II) के लवणों के विलयनों की अभिक्रिया के फलस्वरूप श्वेत अवक्षेप के रूप में लेड (II) क्लोराइड $PbCl_2$ प्राप्त होती है। लेड (II) क्लोराइड शीत जल में केवल मामूली-सी ही विलीन होती है, लेकिन ताप में वृद्धि होने के साथ इसकी विलेयता काफी अधिक बढ़ जाती है।

लेड (II) लवणों के विलयनों में आयोडाइड आयन डालने पर लेड (II) आयोडाइड PbI_2 पीत अवक्षेप के रूप में ठोस हो जाती है। शीत जल में यह वस्तुतः अविलेय है, लेकिन गर्म जल में विलीन होकर रंगहीन विलयन बनाती है। अन्तिम को शीतित करने पर लेड (II) आयोडाइड स्वर्ण-पीत क्रिस्टलों के रूप में अवक्षेपित हो जाती है।

लेड (II) ऐसीटेट $Pb(CH_3COO)_2$ लेड के उन कुछ भली प्रकार विलेय लवणों में से एक लवण है जिनका प्रयोगशाला में उपयोग काफी विस्तृत है। लेड (II) ऐसीटेट का स्वाद मीठा होता है तथा इसे लेड शर्करा भी कहते हैं। इसे वस्त्रों के रंजन में तथा अन्य लेड यौगिकों के उत्पादन में प्रयुक्त किया जाता है।

लेड (II) लवणों के विलयनों में सल्फ्यूरिक अम्ल या विलेय सल्फेट डालने पर श्वेत अवक्षेप के रूप में लेड (II) सल्फेट $PbSO_4$ प्राप्त होता है। लेड (II) सल्फेट जल तथा तनु अम्लों में लगभग अविलेय हैं; परन्तु क्षारों के सान्द्रित विलयनों में

काफी शीघ्रतापूर्वक विलीन होकर प्लम्बाइट बनाता है। सान्द्रित सल्फ्यूरिक अम्ल लेड (II) सल्फेट को विलीन कर लेता है, और इसे अम्लीय लवण $Pb(HSO_4)_2$ में रूपांतरित कर देता है।

लेड (II) सल्फाइड PbS एक श्याम अवक्षेप के रूप में प्राप्त होता है जब हाइड्रोजन सल्फाइड लेड (II) लवणों के साथ अभिक्रिया करती है। यही कारण है कि लेड (II) लवणों के विलयन में भिगोया गया कागज हाइड्रोजन सल्फाइड की नगण्य मात्रा वाली वायु के सम्पर्क में आते ही शीघ्रता से काला हो जाता है। यह H_2S की उपस्थिति ज्ञात करने के लिये प्रयुक्त होता है। टिन (II) लवणों के विपरीत, लेड (II) लवणों के लिये उपचयन गुण विशिष्ट नहीं हैं। लेड (II) के यौगिक लेड (IV) के यौगिकों में रूपांतरित केवल अत्यधिक तीव्र उपचायकों की मदद से हो सकते हैं।

लेड (IV) के यौगिक – लेड डाइऑक्साइड PbO_2 एक गहरा भूरा पाउडर है जो ऑक्साइड या लेड (II) के लवणों के साथ तीव्र उपचायकों की अभिक्रिया के फलस्वरूप प्राप्त होता है। टिन डाइआक्साइड की भाँति, लेड डाइआक्साइड एक उभयधर्मी आक्साइड है जिसमें अम्लीय गुण भावी रहते हैं। प्लम्बिक अम्ल H_2PbO_3 के सदृश लवण जो स्वतंत्र अवस्था में विद्यमान नहीं हैं प्लम्बेट कहलाते हैं। उदाहरणतया, लेड डाइऑक्साइड और कैल्सियम ऑक्साइड का संलग्न कैल्सियम प्लैम्बेट $CaPbO_3$ बनाता है।

$$CaO + PbO_2 = CaPbO_3$$

अधिकाँश प्लैम्बेट जल में अविलेय होते हैं। सोडियम और पोटैशियम प्लैम्बेट विलेय होते हैं। ये विलयन में काफी अधिक जलापघटित हो जाते हैं।

लेड डाइऑक्साइड के क्षारकीय गुण लेड (IV) के बहुत अस्थायी लवणों के उत्पादन में प्रदर्शित होते हैं। उदाहरणतया, जब लेड डाइऑक्साइड हाइड्रोजन क्लोराइड के साथ अभिक्रिया करती है, तो सर्वप्रथम लेड (IV) क्लोराइड $PbCl_4$ बनती है। हालाँकि यह क्लोरीन से शीघ्रता से पृथक नहीं होती, और लेड (II) क्लोराइड $PbCl_2$ में रूपांतरित हो जाती है।

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_4 + 2HO_2$$
$$PbCl_4 = PbCl_2 + Cl_2 \uparrow$$

सभी लेड (IV) यौगिक बहुत तीव्र उपचायक होते हैं। रासायनिक उद्योग में उपचायक के रूप में लेड डाइऑक्साइड PbO_2 का बहुत अधिक व्यावहारिक उपयोग है।

लेड के दो मिश्रित ऑक्साइड ज्ञात हैं: Pb_3O_4 तथा Pb_2O_3। इन्हें लेड (II) तथा लेड (IV) ऑक्साइडों का मिश्रण कहा जा सकता है, अर्थात $2PbO \cdot PbO_2$

(यानी, Pb_3O_4), और $PbO \cdot PbO_2$ (यानी, Pb_2O_3)। लाल लेड, या मिनियम Pb_3O_4, एक तीव्र लाल पदार्थ है। यह उस पेंट का आधार है जो संक्षारण से धातुओं की रक्षा करता है।

74. **लेड बैटरी.** कार्य के तैयार एक लेड बैटरी (या लेड-अम्लीय) लेड ग्रिडों से बनी होती है जिसका एक भाग लेड डाइऑक्साइड से तथा दूसरा भाग धात्विक स्पंजी लेड से पूर्ण होता है। ये ग्रिड 35-40% H_2SO_4 के विलयन में डूबे हुये होते हैं, इस सान्द्रण पर सल्फ्यूरिक अम्ल विलयन की वैद्युत चालकता अधिकतम होती है। बैटरी के कार्य में यानी इसके विसर्जन में एक उपापचयन अभिक्रिया स्थान लेती है जिसमें धात्विक लेड का उपचयन हो जाता है।

$$Pb + SO_4^{2-} = PbSO_4 + 2e^-$$

और लेड डाइऑक्साइड का अपचयन हो जाता है:

$$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$$

उपचयन में धात्विक लेड के परमाणुओं द्वारा निष्कासित इलैक्ट्रानों का PbO_2 के लेड परमाणओं द्वारा ग्रहण उपचयन में हो जाता है। एक इलैक्ट्रोड से दूसरे इलैक्ट्रोड पर इलैक्ट्रानों का स्थानांतरण बाहरी परिपथ के द्वारा होता है।

अतएव, एक लेड बैटरी में धात्विक लेड ऐनोड होता है, और इसका आवेश ऋणात्मक होता है, तथा PbO_2 कैथोड होता है, एवं इसका आवेश धनात्मक होता है।

बैटरी के कार्य के समय आयनों का स्थानांतरण आन्तरिक परिपथ में होता है (H_2SO_4 के विलयन में)। SO_4^{2-} ऐनोड की ओर स्थानांतरित होते हैं तथा H^+ आयन कैथोड की ओर स्थानांतरित होते हैं। इस स्थानांतरण की दिशा का कारण वैद्युत क्षेत्र है जो इलैक्ट्रोडी प्रक्रियाओं के फलस्वरूप प्रगट होता है। ऐनोड पर ऋणायनों का उपयोग होता है, तथा कैथोड पर धनायनों का उपयोग होता है। अतएव, विलयन वैद्युत रूप से निष्क्रिय रहता है। यदि हम लेड के उपचयन तथा लेड डाइऑक्साइड के अपचयन के सदृश समीकरणों का योग कर दें, तो लेड बैटरी में इसके कार्य के समय (विसर्जन) होने वाली प्रक्रियाओं का एक समीकरण प्राप्त हो जाएगा:

$$Pb + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-} = 2PbSO_4 + 2H_2O$$

एक आवेशित बैटरी का विद्युत-वाहक बल लगभग 2V होता है। जैसे-जैसे बैटरी विसर्जित होती है, वैसे-वैसे कैथोड (PbO_2) तथा ऐनोड (Pb) के पदार्थ प्रयुक्त होते जाते हैं। सल्फ्यूरिक अम्ल का भी प्रयोग हो जाता है। बैटरी टर्मिनलों पर वोल्टता कम हो जाती है। जब यह वोल्टता कार्य की अवस्था के लिये आवश्यक मान से कम हो जाती है, तो बैटरी पुनः आवेशित हो जाती है।

आवेशित करने के लिये बैटरी को दिष्ट धारा के बाह्य स्रोत के साथ जोड़ दिया जाता है (इसका प्लस टर्मिनल स्रोत के प्लस टर्मिनल के साथ, तथा इसका माइनस टर्मिनल स्रोत के माइनस टर्मिनल के साथ जोड़ा जाता है)। बैटरी में धारा प्रवाह की दिशा उसके विसर्जन में धारा की दिशा के विपरीत होती है। इसके फलस्वरूप वैद्युत रासायनिक प्रक्रियाएँ भी इलैक्ट्रोडों पर विपरीत हो जाती हैं। अब लेड इलैक्ट्रोड पर निम्न अपचयन प्रक्रिया स्थान लेती है:

$$PbSO_4 + 2e^- = Pb + SO_4^{2-}$$

अर्थात्, यह इलैक्ट्रोड कैथोड बन जाता है। PbO_2 इलैक्ट्रोड पर उपचयन प्रक्रिया स्थान लेती है:

$$PbSO_4 + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^-$$

अतएव, यह इलैक्ट्रोड अब ऐनोड बन जाता है। विलयन में आयनों के स्थानांतरण की दिशा उस दिशा के विपरीत होती है जिसमें वे बैटरी के कार्य के समय स्थानांतरित हुए थे। अंतिम दो समीकरणों का योग करने पर बैटरी के आवेशन के समय हो रही प्रक्रिया का समीकरण प्राप्त होता है:

$$2PbSO_4 + 2H_2O = Pb + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-}$$

यह सरलता से देखा जा सकता है कि यह प्रक्रिया उस प्रक्रिया के विपरीत है जो बैटरी के कार्य के समय घटती है: बैटरी के आवेशन के समय इसके कार्य के लिये आवश्यक पदार्थ इसमें पुनः बन जाते हैं।

अध्याय VI

धातुओं के सामान्य. गुण ऐलॉय

गत अध्यायों में हम ने अधातुओं तथा धातुओं से सम्बंधित केवल कुछ तत्त्वों के गुणों का अध्ययन किया था। इससे पहले कि हम आवर्ती सारणी के गुणों में शेष धातुओं का अध्ययन करें, हम उनके सामान्य गुणों का अध्ययन करेंगे तथा यह देखेंगे कि किस प्रकार उन्हें उनके प्राकृतिक यौगिकों से पृथक किया जा सकता है।

76. **धातुओं के भौतिक तथा रासायनिक गुण. धातुओं की इलेक्ट्रॉनी संरचना, परावैद्युत, तथा अर्धचालक.** धातुओं के अनेक सामान्य गुण होते हैं। धातुओं के सामान्य भौतिक गुणों में उनकी उच्च वैद्युत चालकता, उच्च तापीय चालकता, तथा सुघट्यता, अथवा तन्यता, अर्थात् वह विशेषता जिसके कारण इन्हें सामान्य और उच्च तापों पर बिना भंग किये मोड़ा जा सकता है। धातुओं की तन्यता का अत्यधिक व्यावहारिक महत्व है। इस गुण के कारण धातुओं पर फोर्जन कार्य, रोलिगं कार्य, इनसे तार बनाने का कार्य, तथा दाबी कार्य किया जाता है। प्रकाश परावर्तन की कुछ विशेषता के कारण धातुओं में एक धात्विक द्युति होती है, तथा इनमें अपारदर्शिता भी होती है (अत्यधिक विशेपित अवस्था में धातु प्रायः श्याम और रंगहीन होते हैं)। तालिका 7 में कुछ निश्चित धातुओं की वैद्युत प्रतिरोधकता एवं तापीय चालकता के मान दिये गये हैं। तुलना के उद्देश्य से इसी तालिका में दो अधातुओं—आयोडिन और सल्फर—के क्रमशः आँकड़े भी दिये गये हैं।

रासायनिक रूप में सभी धातुओं में यह विशेषता होती है कि वे अपेक्षाकृत शीघ्रता से अपने संयोजकता इलैक्ट्रानों का निष्कासन कर देते हैं, तथा इसके फलस्वरूप धनात्मक आवेशित आयन बनाने की विशेषता रखते हैं, और अपने यौगिकों में केवल एक धनात्मक उपचयन अवस्था प्रदर्शित करते हैं। अनेक धातुओं, उदाहरणतया, लोह, क्रोमियम, तथा मैंग्नीज, में भिन्न लेकिन सदैव धनात्मक उपचयन अवस्थाएँ ही उनके विभिन्न यौगिकों में देखी गई हैं। इस संदर्भ में, स्वतंत्र अवस्था में धातु अपचायक होते हैं। विभिन्न धातुओं की अपचायक शक्ति समान नहीं होती है। जलीय विलयनों

तालिका 7

20° सें० पर कुछ चुने हुये प्रारम्भिक पदार्थों की वैद्युत प्रतिरोधकता ρ और तापीय चालकता λ ।

पदार्थ	ρ, Ω सें० मी०	λ जू०/सें० मी० · से० · के०	पदार्थ	ρ, Ω सें० मी०	λ जू०/से० मी० · से० · के०
ऐलुमिनियम	$2.66 \cdot 10^{-6}$	2.26	सिल्वर	$1.59 \cdot 10^{-6}$	4.586
लोह	$9.71 \cdot 10^{-6}$	0.732	लेड	$20.6 \cdot 10^{-6}$	0.347
ताम्र	$1.61 \cdot 10^{-6}$	3.85	सल्फर	10^{23}	0.0025
निकैल	$6.84 \cdot 10^{-6}$	0.586	आयोडीन	10^{15}	

में अभिक्रिया के लिये यह शक्ति वैद्युत वाहक श्रेणी में धातु के स्थान द्वारा तथा विलयन में इसके आयनों की सान्द्रता (सक्रियता) द्वारा निश्चित की जाती है। धातुओं के भौतिक एवं रासायनिक गुणों में सामान्य प्रकृति का कारण उनके परमाणुओं की संरचना का और धातुओं के क्रिस्टलीय जालिकाओं की सामान्य प्रकृति है। अधात्विक परमाणुओं की तुलना में धात्विक परमाणुओं का अधिक विस्तार उनकी सामान्य विशेषता है (दे० भाग 1, विभाग 33)। धात्विक परमाणुओं में संयोजकता इलैक्ट्रान नाभिक से काफी अधिक दूरी पर स्थित होते हैं तथा इसके साथ अपेक्षाकृत कम क्षीणता से आबंधित होते हैं—धात्विक परमाणुओं के लिये निम्न आयनीकरण विभव विशिष्ट है (दे० भाग 1, विभाग 34, तालिका 4 तथा 5), और इनकी अन्य विशेषता है इलैक्ट्रान के लिये सजातीयता जो शून्य या ऋण के समीप होती है। यही कारण है कि धातु शीघ्रता से अपने संयोजकता इलैक्ट्रानों को निष्कासित कर देते हैं, और इस प्रकार अपचायक की भूमिका निभाते हैं, और, नियमतः, इलैक्ट्रानों को ग्रहण करने योग्य नहीं होते, यानी उपचयन गुण प्रदर्शित नहीं करते हैं।

आइये, अब हम क्रिस्टलीय अवस्था में धातुओं की संरचना की विशेषताएँ देखें। हम पहले ही नोट कर चुके हैं कि धातुओं में वैद्युत चालकता होती है। धातुओं में धारा के वाहक इलैक्ट्रान होते हैं। यह इस बात की ओर इंगित करता है कि धातुओं में "स्वतंत्र" इलैक्ट्रान विद्यमान होते हैं जो क्षीण वैद्युत क्षेत्रों के प्रभाव से भी एक क्रिस्टल के अन्दर गतिमान हो सकते हैं। इसी के साथ-साथ क्रिस्टलीय अवस्था में अधातु प्रायः परावैद्युत होते हैं और, अतएव, इनमें कोई स्वतंत्र इलैक्ट्रान नहीं होते हैं। इन विशेषताओं का कारण आण्विक कक्षकों की विधि के आधार पर समझा जा सकता है (आण्विक कक्षक विधि)।

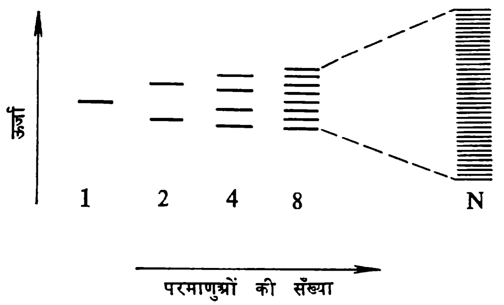
भाग 1, विभाग 45 में दिखाया गया था कि जब दो समान परमाणु परस्पर क्रिया करते हैं, तो ऊर्जा के दृष्टिकोण से तुल्य दो प्रारम्भिक परमाण्वीय कक्षकों के स्थान पर दो आण्विक कक्षक बनते हैं जो विभिन्न ऊर्जा स्तरों के सदृश होते हैं (भाग 1, चित्र 45)। यदि तीन परमाणु परस्पर प्रतिक्रिया करें, तो संयोजकता कक्षक एक-दूसरे पर काफी अधिक अध्यारोपित हो जाएँगे। इस स्थिति में दो के स्थान पर तीन आण्विक कक्षक बनेंगे जो सभी तीनों परमाणुओं के साथ समान रूप से (अस्थानीकृत कक्षक) सम्बंधित होते हैं और इनके लिये तीन ऊर्जा मान विशिष्ट होते हैं। परस्पर प्रतिक्रिया कर रहें परमाणुओं की संख्या में क्रमागत वृद्धि होने पर इनमें से प्रत्येक के संयोजन में परिवर्तन के फलस्वरूप अन्य ऊर्जा-स्तर बनता है, और आण्विक कक्षकों का और अधिक अस्थानीकरण हो जाता है (अर्थात्, ये और अधिक परमाणुओं पर विस्तरित हो जाते हैं); ऊर्जा स्तरों की कुल सँख्या परस्पर प्रतिक्रिया कर रहे परमाणुओं की सँख्या के बराबर होगी। ऐसी प्रक्रिया का आरेख चित्र 31 में दिखाया गया है।

इस चित्र से स्पष्ट है कि परमाणुओं की सँख्या में वृद्धि होने के साथ-साथ अनुमत ऊर्जा अवस्थाओं की संख्या में वृद्धि होती है और संलग्न ऊर्जा स्तरों के बीच की दूरी कम हो जाती है। जब परस्पर क्रियाशील परमाणुओं की सँख्या कम होती है, तो इलैक्ट्रान को एक ऊर्जा स्तर से उसके समीपतम उच्च स्तर पर स्थानांतरित करने के लिये अपेक्षाकृत बहुत अधिक ऊर्जा की आवश्यकता पड़ती है, लेकिन जब परमाणुओं N की संख्या अधिक होती है (एक स्थूल क्रिस्टल में N का मान अवोगादरों स्थिराँक के बराबर होता है), संलग्न स्तरों में परस्पर दूरी नगण्य होती है और वस्तुतः एक संतत ऊर्जा बैंड बन जाता है और एक इलैक्ट्रान अपने स्तर से समीपतम उच्च स्तर पर नगण्य रूप से बहुत ही कम ऊर्जा व्यय करके स्थानांतरित हो सकता है। यदि ऐसे समीपतम स्तर पर इलैक्ट्रान स्थित नहीं होते हैं, तो गत स्तर पर स्थित इलैक्ट्रान "स्वतंत्र" इलैक्ट्रान की भाँति व्यवहार करता है; कक्षकों की अस्थानीकरण प्रकृति के कारण यह बहुत ही कम ऊर्जा व्यय करके क्रिस्टल में स्थानांतरण कर सकता है। ऊर्जा बैंड बनाने वाले आण्विक कक्षकों MO की पूर्त्ति ऊर्जा की क्रमागत वृद्धि के क्रम में होती है। पउली नियम के अनुसार, प्रत्येक आण्विक कक्षक में दो इलैक्ट्रान समा सकते हैं।

क्षारीय धातु के क्रिस्टल में, उदाहरणतया, पोटैशियम, आन्तरिक इलैक्ट्रानी स्तरों के परमाण्वीय कक्षक वस्तुतः अध्यारोपण नहीं करते। यह माना जा सकता है कि इस स्थिति में एक संतत ऊर्जा बैंड केवल संयोजकता इलैक्ट्रानी स्तर के कक्षकों के मूल्य पर बनता है और इस स्तर के इलैक्ट्रानों द्वारा इसकी पूर्ति होती है। N परमाणुयुक्त क्रिस्टल में N-स्तरों का ऊर्जा बैंड संयोजकता स्तर के प्रारम्भिक परमाण्वीय s-कक्षकों के बनता है। इस बैंड में क्षारीय धातु के परमाणुओं के N संयोजकता s-इलैक्ट्रान

समाते हैं जो N/2 ऊर्जा स्तरों (प्रत्येक स्तर पर दो इलैक्ट्रान) पर स्थित होते हैं। संयोजकता इलैक्ट्रानों द्वारा घेरे हुए इन स्तरों का योग संयोजकता बैंड कहलाता है। इस स्थिति में संयोजकता बैंड उपलब्ध ऊर्जा स्तरों का केवल आधा भाग ही घेरता है। अन्य स्तर रिक्त रहते हैं तथा चालकता बैंड बनाते हैं (चित्र 32)। यहाँ ऊपरि परिपूर्ण स्तरों के सीधे सम्पर्क में स्वतंत्र स्तर हैं जिनमें इलैक्ट्रान वैद्युत क्षेत्र के प्रभाव द्वारा स्थानांतरित हो सकते हैं। यही कारण है कि इलैक्ट्रॉन धारा का वाहक बन सकते हैं, अर्थात् इसी कारणवश् धातु में वैद्युत चालकता होती है।

संयोजकता परत के प्रारम्भिक परमाण्वीय s-कक्षकों से ग्रुप 2 के मुख्य उपग्रुप के धातु (उदाहरणतया, केल्सियम) के क्रिस्टल में N स्तरों वाला एक बैंड भी बनता



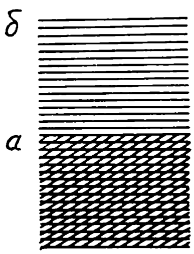
चित्र 31. अन्तराक्रियान्वित परमाणुओं की संख्या में वृद्धि होने के साथ ऊर्जा स्तरों का निर्माण

है। लेकिन चूँकि यहाँ प्रत्येक परमाणु में दो संयोजकता s-इलैक्ट्रान होते हैं, तो आवश्यक है कि यह बैंड दो s-इलैक्ट्रानों को स्थान दें, ताकि इसके सभी स्तर पूर्णतया घिरे रहें। लेकिन एक धातु के परमाणुओं की पारस्परिक अभिक्रिया के फलस्वरूप न केवल संयोजकता s-कक्षक, बल्कि संयोजकता p-कक्षक भी अध्यारोपित हो जाते हैं। इसके फलस्वरूप एक संतत ऊर्जा बैंड बनता है जो इलैक्ट्रॉनों से परिपूर्ण नहीं होता। s- और p-कक्षकों द्वारा बने हुये बैंड अध्यारोपित नहीं होते हैं (चित्र 33), ताकि इस स्थिति में भी स्वतंत्र ऊर्जा स्तरों वाला चालकता बैंड सीधे संयोजकता बैंड के संलग्न हो जाये। अतएव, इस क्रिस्टल में भी उच्च वैद्युत चालकता होनी चाहिये।

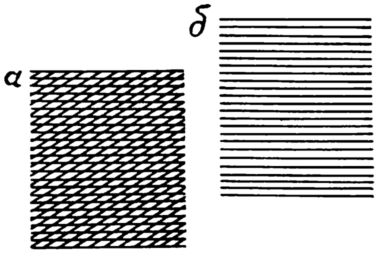
चित्र 32 और 33 से स्पष्ट है कि संयोजकता तथा चालकता बैंडों के बीच एक तीव्र सीमा है। वस्तुतः यह सीमा धुँधली है, चूँकि तापीय गति के कारण संयोजकता बैंड के ऊपरी स्तरों सें इलैक्ट्रान चालकता बैंड के निम्न स्तरों पर स्थानांतरित हो सकते हैं। धातु की उच्च तापीय चालकता का कारण इन इलैक्ट्रानों की यह विशेषता है कि ये एक क्रिस्टल में स्वतंत्र रूत से स्थानांतरित हो सकते हैं तथा ऊर्जा का इसके एक भाग (गर्म) से दूसरे भाग (शीत) में वाहक बन सकते हैं। अतः, चालकता

बैंड इलैक्ट्रानों के स्वतंत्र स्थानांतरण की सम्भावना से धातुओं की वैद्युत और तापीय चालकता दोनों ही का कारण स्पष्ट हो जाता है। अधिकाँश धातुओं के लिये वैद्युत चालकता और तापीय चालकता के मानों में समानंतरता का यही कारण है। उदाहरण-तया, वैद्युत के श्रेष्ठतम सुचालक – रजत और ताम्र – उच्चतम तापीय चालकता भी रखते हैं (दे० तालिका 7)।

तापन के समय क्रिस्टलीय जालिका में उनकी संतुलन स्थितियों के चारों ओर धातु के परमाणुओं का दोलन और तीव्र हो जाता है, जो इलैक्ट्रानों की गति में अवरोध उत्पन्न करता है। अतएव, धातुओं की वैद्युत प्रतिरोधकता तापमान में वृद्धि होने से बढ़ती है।



चित्र 32. क्षारीय धातु क्रिस्टल में इलैक्ट्रानों द्वारा ऊर्जा स्तरों की पूर्ती: a– परिपूर्ण स्तर (संयोजक्ता बैंड); б– रिक्त स्तर (चालकता बैंड)।

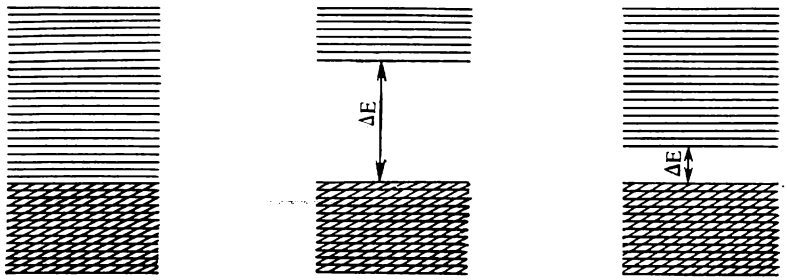


चित्र 33. ग्रुप दो के मुख्य उपग्रुप के धातु के क्रिस्टल में इलैक्ट्रानों द्वारा ऊर्जा स्तरों की पूर्ति।

ठोस धातुओं की इलैक्ट्रानी संरचना का उपर्युक्त चित्र यह स्पष्ट करता है कि रासायनिक आबन्ध वनाने वाले संयोजकता इलैक्ट्रान किन्हीं दो या अनेक निश्चित परमाणुओं से सम्बंधित नहीं होते, बल्कि सम्पूर्ण क्रिस्टल धातु से सम्बंधित होते हैं। संयोजकता इलैक्ट्रान क्रिस्टल के अन्दर ही स्थानांतरित हो सकते हैं। इस प्रकार बनने वाला रासायनिक आबन्ध धात्विक आबन्ध कहलाता है तथा धातु में "स्वतंत्र" इलैक्ट्रानों का योग इलैक्ट्रान गैस कहलाता है। धात्विक आबन्ध धातुओं, उनके ऐलायों, और अन्तराधात्विक यौगिकों, के लिये विशिष्ट होता है (दे० पृ० 255)।

धातुओं की तन्यता का कारण भी धात्विक आबन्ध के निश्चित गुणों द्वारा समझा जा सकता है। जब किसी ठोस पिंड पर यांत्रिकीय प्रक्रिया होती है तो इसकी क्रिस्ट-लीय जालिका की पृथक-पृथक परतें एक-दूसरे के प्रति विस्थापित हो जाती हैं। परमा-ण्वीय संरचना वाले क्रिस्टलों में इसके परिणामस्वरूप विभिन्न परतों के परमाणुओं के बीच सहसंयोजी आबन्ध टूट जाता है और क्रिस्टल नष्ट हो जाता है। आयनी संरचना वाले क्रिस्टलों में परतों का पारस्परिक विस्थापन अवश्यभावी समान आवेशों

वाले आयनों को एक-दूसरे के समीप ला देता है। स्थिर वैद्युत प्रतिकर्षण बल प्रगट होता है और क्रिस्टल नष्ट हो जाता है। हालाँकि, धातु में इसकी क्रिस्टलीय जालिकाओं की पृथक्-पृथक परतों का विस्थापन धातु के परमाणुओं को परस्पर आबंधित करने वाले इलैक्ट्रान गैस को निश्चित रूप में पुनः विभाजित करता है, लेकिन रासायनिक आबन्ध नहीं टूटते – धातु बिना भंग हुये मुड़ जाता है। धातुओं के विपरीत, अधातुओ द्वारा बने प्रारम्भिक पदार्थों के क्रिस्टल प्रायः काफी अधिक इलैक्ट्रानी चालकता रखते हैं (दे० तालिका 7) ; ये परावैद्युत होते हैं। हालाँकि यहाँ पर भी संतत ऊर्जा बैंड बन सकते हैं, फिर भी चालकता बैंड संयोजकता वैंड से निषिद्ध बैंड द्वारा पृथक किया हुआ होता है, अर्थात इनके बीच काफी ऊर्जा अंतराल ΔE होता है



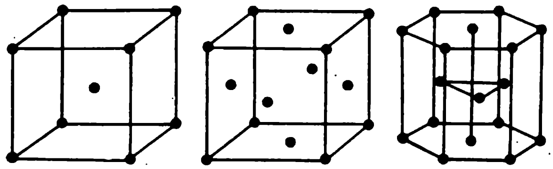
चित्र 34. धातु, परावैद्युत और अर्धचालक में ऊर्जा वैंडों की क्रम-व्यवस्था: a– संयोजकता बैंड ; b– चालकता वैंड

(चित्र 34, परावैद्युत)। तापीय गति या क्षीण वैद्युत क्षेत्र की ऊर्जा इस अंतराल पर विजय पाने के लिये अपर्याप्त है, और संयोजकता बैंड से चालकता बैंड पर कोई इलैक्ट्रान स्थानांतरित नहीं हो सकता। अतएव, परावैद्युत में, इलैक्ट्रान एक क्रिस्टल में स्वतंत्र रूप से स्थानांतरित नहीं हो सकते हैं तथा वैद्युत धारा के वाहक नहीं बन सकते हैं।

अर्धचालकों में विशिष्ट गुण होते हैं जो इन्हें दोनों धातुओं तथा परावैद्युतों से पृथक करते हैं। निम्न तापों पर, इनकी वैद्युत प्रतिरोधकता काफी उच्च होती है, इन स्थितियों में ये परावैद्युत गुण प्रदर्शित करते हैं। लेकिन गर्म किये जाने पर या प्रकाशित किये जाने पर अर्धचालकों की वैद्युत चालकता काफी तीव्रता से बढ़ जाती है तथा उन मानों को हासिल कर सकती है जिनकी तुलना धातुओं की चालकता के साथ की जा सके। ताप और प्रकाश पर अर्धचालकों के वैद्युत गुणों की निर्भरता का कारण इनके क्रिस्टलों की इलैक्ट्रानी संरचना द्वारा स्पष्ट होता है। यहाँ परावैद्युत की भाँति संयोजकता बैंड चालकता बैंड से निषिद्ध बैंड द्वारा पृथक किया हुआ होता है (चित्र

34, अर्धचालक)। लेकिन अर्धचालकों के लिये निषिद्ध बैंड ΔE की चौड़ाई अधिक नहीं होती। अतएव, विकिरण ऊर्जा के क्वान्टम के प्रभाव से, या गर्म किए जाने पर संयोजकता बैंड के ऊपरी स्तरों पर स्थित इलैक्ट्रान चालकता बैंड में स्थानांतरित हो सकते हैं, तथा वैद्युत धारा का वाहक बन सकते हैं। ताप में वृद्धि होने पर या प्रकाश की वृद्धि से चालकता बैंड में आने वाली इलैक्ट्रानों की संख्या बढ़ जाती है; इस प्रकार अर्धचालकों की वैद्युत चालकता भी बढ़ जाती है।

जब इलैक्ट्रान चालकता बैंड पर स्थानांतरित होते हैं, तो संयोजकता बैंड में वे ऊर्जा स्तर प्रगट हो जाते हैं जिनमें इलैक्ट्रान पूर्णतया स्थित नहीं होते हैं। इन्हें इलैक्ट्रानी रिक्तता या "छिद्र" कहते हैं। वैद्युत क्षेत्र में ये छिद्र धनात्मक वैद्युत आवेशों की भाँति व्यवहार करते हैं। अतएव, अर्धचालकों में धारा का वाहन चालकता बैंड के



(a) (b) (c)

चित्र 35. धातुओं की क्रिस्टलीय जालिकाओं की मुख्य प्रकारें:
a– कायकेन्द्रित घन; b – फलक-केन्द्रित घन; c – षष्टकोण

इलैक्ट्रान (n-चालकता, ऋणात्मक शब्द से), तथा संयोजकता बैंड के छिद्रों द्वारा (p-चालकता, धनात्मक शब्द से) हो सकता है।

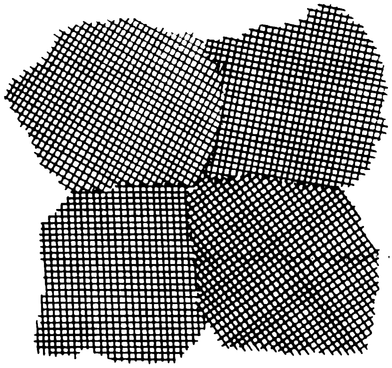
77. धातुओं की क्रिस्टलीय संरचना. धातुओं की संरचना के अध्ययन की अनेक विधियाँ हैं। इन्हें दो ग्रुपों में बाँटा जा सकता है। प्रथम ग्रुप में क्रिस्टलों की आन्तरिक संरचना का अध्ययन करने की विधियाँ आती हैं, और द्वितीय ग्रुप में – बाहरी स्वरूपों के अध्ययन की विधियाँ आती हैं। क्रिस्टलों की आन्तरिक संरचना का अध्ययन मुख्यत: एक्स-किरण संरचनात्मक विश्लेषण विधि द्वारा किया जाता है (दे० भाग 1, विभाग 50)। इस प्रकार प्राप्त किये गये आँकड़ों की मदद से सभी धातुओं के लिये जालिकाओं की प्रकारें व प्राचल निश्चित किये गये हैं।

धातुओं की क्रिस्टलीय जालिकाएँ विभिन्न प्रकार की हो सकती हैं। हालाँकि, अधिकाँश धातु तीन प्रकार की जालिकाओं द्वारा वैशिष्ट होते हैं: कायकेन्द्रित घन संरचना (Li, Na, K, Cr, V, Fe*, Pb, W, इत्यादि), फलक-केन्द्रस्थ घनीय

*911° ताप तक और 1392° सें० से गलन तक।

(Al, Ca, Fe*, Ni, Cu, Ag, Au, इत्यादि), तथा षट्कोणीय (Be, Mg, Cd, Ti, Co, Zn इत्यादि)। जालिकाग्रों की इन प्रकारों के यूनिट सेल चित्र 35 में दिखाये गये हैं (दे० भाग 1, विभाग 50)।

धातुग्रों में क्रिस्टलों का ग्राकार, ग्राकृति, ग्रौर पारस्परिक क्रम-व्यवस्था का ग्रध्ययन धातु-चित्रण विधियों द्वारा किया जाता है। इस प्रकार किसी एक धातु की संरचना का सर्वाधिक पूर्ण ग्रध्ययन इसके सूक्ष्म विभाग के सूक्ष्मदर्शीय विश्लेषण द्वारा दिया गया है। विचाराधीन धातु का एक भाग काट लिया जाता है तथा इसकी सतह को ग्रवचूर्णित करके पॉलिश करते हैं तथा एक विशेष विलयन में ग्रम्लोपचार करते हैं (ग्रम्लीय चारक) इस नमूने की संरचना ग्रम्लोपचार द्वारा स्पष्ट हो जाती है, जिसका ग्रध्ययन या चित्रण धातु-चित्रण सूक्ष्मदर्शी की मदद से किया जाता है।



चित्र 36. बहुक्रिस्टलीय पिंड में क्रिस्टलीय जालिकाग्रों का विभिन्न ग्रभिविन्यास।

धातु के क्रिस्टलों का ग्राकार प्रायः छोटा होता है। ग्रतएव, किसी भी धात्विक वस्तु में क्रिस्टलों की संख्या बहुत ग्रधिक होती है। इस संरचना को बहुक्रिस्टलीय कहते हैं। जब एक धातु गलित ग्रवस्था से क्रिस्टलित होता है, तो बढ़ने वाले क्रिस्टल एक दूसरे को एक नियमित ग्राकृति प्राप्त करने में रूकावट डालते हैं। यही कारण है कि बहुक्रिस्टलीय पिंड के क्रिस्टल ग्रनियमित ग्राकृति के होते हैं ग्रौर नियमित फलक वाले क्रिस्टलों के विपरीत, क्रिस्टलाणु या कण कहलाते हैं। ये कण परस्पर ग्रपनी क्रिस्टलीय जालिकाग्रों में ग्राकाशीय ग्रभिविन्यास में भिन्नता रखते हैं (चित्र 36)।

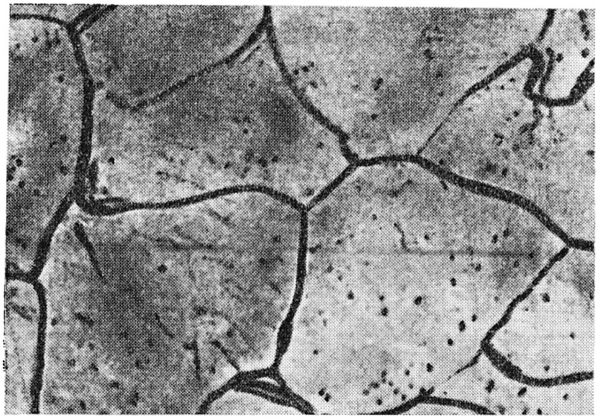
सूक्ष्म विभाग के ग्रम्लोपचार में, कणों की सीमाग्रों का काफ़ी ग्रधिक ग्रपरदन हो जाता है ग्रौर ये गहरी हो जाती हैं। इन पर गिरने वाला प्रकाश प्रकीर्णित हो जाता है, ग्रौर सूक्ष्मदर्शी के दृश्य क्षेत्र में कणों की सीमाएँ गहरी लगती हैं, जबकि स्वयं कण उज्जवल होते हैं (चित्र 37)।

धातुग्रों के उन भागों को प्राप्त करने के लिये विशेष विधियाँ उपयुक्त की जाती हैं जो एकल क्रिस्टल मोनो क्रिस्टल – होते हैं। धातुग्रों तथा ग्रधातुग्रों के मोनोक्रिस्टल वैज्ञानिक शोध कार्य तथा इंजीनियरी की विशेष शाखाग्रों के लिये तैयार किये जाते हैं (ग्रर्धचालक, लेसर, ग्रादि)।

---

*911° से 1392° सें० ताप तक।

धात्विक कण की आन्तरिक संरचना एकदम नियमित नहीं होती है। सभी यथार्थ क्रिस्टलों की भाँति (दे० भाग 1, विभाग 51) धातुओं की संरचना में त्रुटियां होती हैं। धातु के अनेक गुण धातु में त्रुटियों की प्रकृति तथा संख्या पर निर्भर करते हैं। उदाहरणतया, विसरण प्रक्रियाओं में छिद्र अत्यन्त महत्व रखते हैं। जैसे, ये प्रक्रियाएँ तब घटती हैं, जब धात्विक वस्तु की गर्म सतही परत अन्य तत्वों द्वारा संतृप्त हो जाती है ताकि सक्षारण से इसकी रक्षा की जा सके या इस वस्तु की सतह को अधिक कठोरता दी जा सके। विजातीय तत्त्व के परमाणु धातु में मुख्यतः छिद्रों के



चित्र 37. धातु की सूक्ष्म संरचना (आवर्धन सौ गुना)

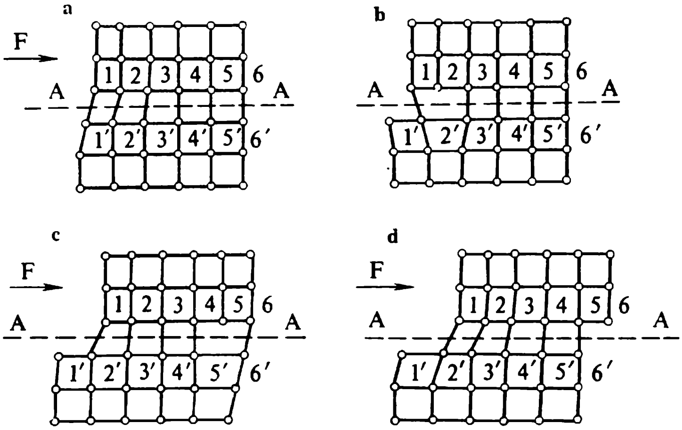
स्थान पर प्रवेश करते हैं। तापमान में वृद्धि होने के साथ छिद्रों की संख्या भी बढ़ जाती है, और यही कारण है कि विसरण प्रक्रिया त्वरित हो जाती है।

धातुओं के कुछ यांत्रिकीय गुण उनमें प्रभ्रंशों की संख्या और धातु में इनके स्थानांतरण की योग्यता पर निर्भर करते है, उदाहरणतया, धातुओं की उच्च तन्यता का कारण उनमें प्रभ्रंशों के स्थानांतरण की योग्यता हैं।

धात्विक क्रिस्टल में सुघट्य अपरूपण का आरेख चित्र 38 में दिया गया है। बाह्य बल P आरम्भ में उर्ध्वाधर पंक्तियों 1, 2, और 3 में परमाणुओं का मामूली-सा विस्थापन करता है (चित्र 38 'a')। बल P में वृद्धि होने के साथ यह विस्थापन भी बढ़ जाता है, और परमाणुओं की पंक्ति 1 (ऊपर अपरूपण प्लेन AA) 1′ तथा 2′ के बीच निष्क्रिय स्थिति के बराबर से गुजर जाती है। पंक्ति 2 एक अतिरिक्त प्लेन में रूपांतरित हो जाती है और एक विस्थापन बनाती है (चित्र 38 'b') जो हम पहले ही भाग 1, चित्र 62 में देख चुके हैं (पृ० 192)। विस्थापन के फलस्वरूप जालिका अपरूपण प्लेन के दोनों ओर विकृत हो जाती है। अतएव, अब केवल मामू-

ली-सा बल P परमाणुओं की ऊर्ध्वाधर पंक्तियों को अपरूपण प्लेन के ऊपर विस्थापित कर देता है – क्योंकि चौकी-दौड़ की भाँति यह विस्थापन क्रमागत रूप से पंक्तियों 3, 4, आदि में स्थानांतरित हो जाएगा।

एक निश्चित समय पर चित्र 38 'c' में दिखायी गई स्थिति प्रगट हो जाएगी। हालाँकि, अंत में, यह विस्थापन सतह पर आ जाएगा और चित्र 38 "d" में दिखाये गये स्वरूप की भाँति लुप्त हो जाएगा। अतः, एक यथार्थ धातु में सुघट्य अपरूपण सम्पूर्ण परमाण्वीय प्लेन के अपरूपण के एक साथ नहीं घटता है. जिसके लिये अत्यधिक



चित्र 38. प्लास्टिक अपरूपण का विस्थापन आरेख।

ऊर्जा को व्यय करना होगा, अपितु अपरूपण प्लेन के साथ-साथ विस्थापनों की गति द्वारा होता है।

धात्विक क्रिस्टल जो विस्थापनरहित होते हैं, अत्यधिक बल रखते हैं। इनमें तंतुमय क्रिस्टल या "मूँछ" जैसे क्रिस्टल होते हैं जिन्हें विशेष अवस्थाओं में बनाया जाता है। इनका बल सदृश धातुओं के सामान्य नमूनों की तुलना में बहुत अधिक होता है, और संरचनात्मक त्रुटिहीन धातु की क्रिस्टलीय जालिका के लिये परिकलित सैद्धांतिक मान के लगभग होता है।

दूसरी ओर, धातु में विभिन्न प्रकार अभिविन्यस्त विस्थापनों की संख्या में वृद्धि होने के कारण धातु का बल भी बढ़ जाता है, क्योंकि धातु की क्रिस्टलीय संरचना काफी विकृत हो जाती है, तथा इसमें विस्थापनों का स्थानांतरण रूक जाता है। विकृतिदृढ़ायमान – सुघट्य विकृति द्वारा धातु को कठोर बनाना – परिघटना का यही कारण है। अत्यधिक विकृत धातु को गर्म करने पर अपरूपण द्वारा इसकी संरचना में उत्पन्न हुई विकृतियाँ धीरे-धीरे लुप्त हो जाती है। धातु संरचनात्मक रूप से अधिक

स्थायी अवस्था ग्रहण कर लेता है; इसकी तन्यता बढ़ जाती है, और इसकी कठोरता एवं बल क्षीण हो जाते हैं।

78. **अयस्कों से धातुओं को प्राप्त करना.** प्रकृति में अधिकांश धातु अन्य तत्त्वों के साथ यौगिकों के रूप में याये जाते हैं। केवल कुछ धातु स्वतंत्र अवस्था में मिलते हैं। इन्हें प्राकृत धातु कहा जाता है।

स्वर्ण तथा प्लैटिनम केवल प्राकृत अवस्था में ही मिलते हैं; और रजत तथा ताम्र—अंशतः प्राकृत अवस्था में पाये जाते हैं। प्राकृत पारद तथा कुछ अन्य धातु भी पाये जाते हैं।

स्वर्ण तथा प्लैटिनम का निष्कर्षण उनकी शैल से यांत्रिकीय पृथक्करण विधि द्वारा किया जाता है, उदाहरणतया, इन्हें धोकर या विभिन्न अभिकर्मकों की मदद से निष्कर्षित करके विलयन से पृथक कर लिया जाता है। अन्य सभी धातुओं का निष्कर्षण उनके प्राकृतिक यौगिकों की रासायनिक प्रक्रिया द्वारा किया जाता है।

वे खनिज तथा शैल, जिनमें धात्विक गुण होते हैं तथा जो इन धातुओं के औद्योगिक निष्कर्षण के लिये उपयुक्त होते हैं, अयस्क कहलाते हैं। मुख्य अयस्कों में धात्विक ऑक्साइड, सल्फाइड तथा कार्बोनेट होते हैं। अयस्कों से धातुओं का निष्कर्षण धात्विकी का कार्य है—यह रासायनिक उद्योग की एक सर्वाधिक प्राचीन शाखा है। उच्च तापमान पर होने वाली धात्विकी प्रक्रियाएँ पायरोधात्विकी प्रक्रियाएँ कहलाती हैं। लोह तथा इस्पात इस विधि द्वारा प्राप्त किये जाते हैं।

अयस्कों से धातुओं का निष्कर्षण करने की सर्वाधिक महत्वपूर्ण विधि उनके ऑक्साइडों के कोयले या CO के साथ अपचयन पर आधारित है। उदाहरणतया, यदि लाल ताम्र की अयस्क Cu_2O कोयले के साथ मिलाकर गर्म की जाये, तो कोयला ताम्र को अपचयित करके CO में रूपांतरित कर देगा, और ताम्र गलित अवस्था में प्राप्त कर लिया जाएगा।

$$Cu_2O + C = 2Cu + CO \uparrow$$

लोह का प्रागलन लोह अयस्कों को कार्बन मोनोऑक्साइड के साथ अपचयित करके किया जाता है।

सल्फाइड अयस्कों पर प्रक्रिया के समय सर्वप्रथम सल्फाइड का विशेष भट्टियों में भर्जन करके ऑक्साइड में रूपांतरित किया जाता है और फिर प्राप्त की गई ऑक्साइड को कोयले के साथ अपचयित कर दिया जाता है। उदाहरणतया,

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$$
$$ZnO + C = Zn + CO$$

पायरोधात्विक विधियों के अतिरिक्त जलधातुकर्म विधियाँ भी ज्ञात हैं और इन्हें धातुओं के निष्कर्षण के लिए प्रयुक्त किया जाता है। इन विधियों में अयस्कों से

धातुओं के निष्कर्षण के लिये विभिन्न अभिकर्मकों के जलीय विलयनों की मदद से उनके यौगिकों के रूप में प्राप्त किया जाता है और फिर इस विलयन से धातु को निकाल लिया जाता है। उदाहरणतया, इस विधि को स्वर्ण प्राप्त करने के लिए प्रयुक्त किया जाता है (देखिये विभाग 88)

अयस्क प्राय: खनिजों का मिश्रण होती है। उस धातु वाले खनिज जिसका निष्कर्षण करना है, अयस्क खनिज कहलाते हैं, शेष अन्य अयस्कहीन या मृत शैल कहलाते हैं। अन्तिम बहुधा रेत, क्ले और चूने से बनी होती है जो उच्च गलनाँक वाले पदार्थ हैं। धातु के गलन को सरल करने के लिये विशेष पदार्थ, जिसे गालक कहते हैं, अयस्क के साथ मिला दिया जाता है। ये गालक अयस्कहीन शैल के पदार्थों के साथ मिलकर निम्न गलनांक वाले यौगिक बनाते हैं जिन्हें धातुमल कहते हैं। धातुमल प्राय: गलित धातु की सतह पर इकट्ठे हो जाते हैं और इन्हें पृथक कर दिया जाता है। यदि अयस्कहीन शैल चूना है, तो रेत को गालक के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। रेत की अधिक मात्रा वाली अयस्कों के लिये गालक के रूप में चूने का उपयोग किया जाता है। दोनों स्थितियों में धातुमल के रूप में केल्सियम सिलीकेट बनता है, क्योंकि रेत मुख्यत: सिलीकेन डाइऑक्साइड से बना होता है।

कई अयस्कों में अयस्कहीन शैल की मात्रा इतनी अधिक होती है कि धातु का सीधा प्रागलन आर्थिक रूप से समर्थनीय नहीं होता है। सर्वप्रथम, अयस्कों को सान्द्रित किया जाता है—इनसे अयस्कहीन शैल पृथक कर दिया जाता है। शेष सान्द्र में अयस्क खनिज का सान्द्रण बढ़ जाता है। अयस्कों का सान्द्रण अनेक विधियों द्वारा किया जाता है। इनमें सर्वाधिक प्रचलित विधियाँ हैं: प्लवन, गुरूत्वीय और चुम्बकीय।

प्लवन विधि जल द्वारा खनिज सतहों की विभिन्न क्लेदनीयता पर आधारित होती है। महीन अवचूर्णित अयस्क को जल के साथ मिलाया जाता है जिसमें प्लवन अभिकर्मक की थोड़ी सी मात्रा डाल दी जाती है जिसके कारण अयस्क खनिज और अयस्कहीन शैल कणों के बीच क्लेदनीयता का अंतर बढ़ जाता है। इस प्रकार बनने वाले मिश्रण में तीव्रता से वायु भेजी जाती है; इसके बुलबुले कम गीले हुए खनिज कणों के साथ जुड़ जाते हैं। ये खनिज वायु के बुलबुलों के साथ सतह तक उठ जाते हैं, और फिर अयस्कहीन शैल से पृथक कर दिये जाते हैं।

गुरूत्वीय सान्द्रण घनत्व के अन्तर पर आधारित होता है, अतएव, द्रव में खनिज कणों के गिरने की गति के अंतर पर आधारित होता है।

चुम्बकीय विधि चुम्बकीय गुणों के अनुसार खनिजों के पृथक्करण पर आधारित होती है।

सभी धातु उनकी ऑक्साइडों का कोयले या CO के साथ अपचयन कर के प्राप्त नहीं किये जा सकते। आइयें, उदाहरणतया, परिकलित करें कि क्रोमियम अपचयन

की मानक गिब्ज ऊर्जा कितनी है :

$$Cr_2O_3 + 3CO = 2Cr + 3CO_2$$

भाग 1, पृ० 162 में तालिका 7 की मदद से हम ज्ञात करते हैं $\Delta G^\circ_{\text{स्वरूप}}$ $Cr_2O_3 = -1059,0^\circ$ कि० जू०/मो०, $\Delta G^\circ_{\text{स्वरूप}}$ $CO_2 = -394,4$ कि० जू०/मो०, $\Delta G^\circ_{\text{स्वरूप}}$ $CO = -137,1$ कि० जू०/मो०, जहाँ $\Delta G^\circ = 3(-394,4) - [-1059,0 + 3(-137,1)] = +267,1$ कि० जू०। प्राप्त किया गया मान धनात्मक है। इससे यह स्पष्ट होता है कि 25° सें० तक और अभिकारकों के मानक सान्द्रण पर अभिक्रिया इच्छित दिशा में नहीं घटती। धनात्मक मान तथा ΔG° के अत्यधिक मान से यह स्पष्ट है कि अभिक्रिया धातु के अपचयन की दिशा में नहीं घटती तथा, न केवल मानक स्थितियों में घटती है बल्कि उन तापमानों व सान्द्रणों पर भी नहीं घटती, जो मानक तापमानों व सान्द्रणों से भिन्न है।

उन धातुओं के लिए जिनका अपचयन कार्बन या कार्बन मोनोऑक्साइड द्वारा नहीं किया जा सकता है, अधिक प्रबल अपचायक प्रयुक्त किये जाते हैं, जैसे हाइड्रोजन, मैग्नीशियम, एल्युमिनियम और सिलीकेन। अन्य धातु की मदद से किसी धातु का इसकी ऑक्साइड से अपचयन धातु ऊष्मिका कहलाता है। यदि विशेषकर, एल्युमिनियम अपचायक है, तो यह प्रक्रिया एल्युमिनो ऊष्मिका कहलायेगी। क्रोमियम और मैंगनीज जैसे धातु मुख्यतः एल्युमिनो ऊष्मिका द्वारा प्राप्त होते हैं, और सिलीकेन द्वारा अपचयन करके भी प्राप्त किये जाते हैं। यदि हम

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$$

अभिक्रिया के लिए ΔG° का मान परिकलित करें, तो हमें एक ऋणात्मक मान (−523 कि० जू०) प्राप्त होगा। इससे यह स्पष्ट है कि क्रोमियम एल्युमिनियम द्वारा एकदम अपचयित किया जा सकता है।

अंत में, वे धातु जिनकी ऑक्साइड सर्वाधिक स्थायी है (एल्युमिनियम, मैग्नीशियम इत्यादि) वैद्युत–अपघटन द्वारा प्राप्त किये जाते हैं (दे० भाग 1, विभाग 103)।

79. अत्यधिक परिशुद्ध धातुओं का उत्पादन. इंजीनियरी की नई शाखाओं के विकास के साथ-साथ अत्यधिक परिशुद्ध धातुओं की आवश्यकता में भी गत कुछ वर्षों में वृद्धि हुई है। उदाहरणतया, नाभिकीय रिएक्टर के विश्वस्त कार्य के लिए यह आवश्यक है कि विखंडन पदार्थों में बोरॉन व कैडमियम जैसी "संकटपूर्ण" अशुद्धियों की मात्रा कदापि भी एक प्रतिशत के करोड़वें भाग से अधिक नहीं होनी चाहिये। शुद्ध जिरकोनियम–परमाण्वीय रिएक्टर के लिए सर्वश्रेष्ठ संरचना निर्माण पदार्थ–अनुपयुक्त हो जाता है यदि इसमें हैफ्नियम की नगण्य मात्रा में अशुद्धि विद्यमान हो जाये। इसमें

प्रयुक्त किया जाने वाला जर्मेनियम जिसे अर्धचालक के रूप में प्रयोग करते हैं— जर्मेनियम के रूप में धातु के प्रति एक करोड़ परमाणुओं के लिए फास्फोरस, आर्सेनिक या एन्टीमनी का एक से अधिक परमाणु नहीं होना चाहिये।

उदाहरणतया, रॉकेट निर्माण में विस्तृत रूप में प्रयुक्त किये जाने वाले ऊष्मा-प्रतिरोधी ऐलायों में लेड या सल्फर की नगण्य मात्रा में भी अशुद्धि स्वीकार्य नहीं है।

औद्योगिक कार्यों के लिए पदार्थों के शुद्धिकरण की नई विधियाँ ज्ञात की गयीं हैं। हम इनमें सर्वाधिक महत्वपूर्ण का अध्ययन करेंगे।

निर्वात में परिष्करण. यह विधि परिष्कृत किये जा रहे धातु तथा उसमें विद्यमान अशुद्धियों के बीच वाष्पशीलता के अंतर पर आधारित है। आरम्भिक धातु को एक विशेष पात्र में रख दिया जाता है जिसे एक निर्वात पम्प के साथ जोड़ा हुआ होता है। पात्र का निर्वात होने पर इसका तलीय भाग गर्म किया जाता है। आसवन के समय या तो अशुद्धियाँ* (यदि वे आधारीय धातु की तुलना में अधिक वाष्पशील हैं), या परिशुद्ध धातु (यदि अशुद्धियाँ कम वाष्पशील हैं) पात्र के शीतित भागों पर इकट्ठी हो जाती हैं। इस प्रक्रिया में वायु का निर्वात लगातार किया जाना चाहिए क्योंकि आक्सीजन की नगण्य मात्रा गलित धातु की सतह का उपचयन कर देगी और इस प्रकार वाष्पण प्रक्रिया विपरीत हो जाएगी।

जोन गलन विधि में वलयाकर भट्ठी में से परिशुद्ध की जा रही धातु की छड़ी को धीरे-धीरे खींचा जाता है। छड़ी का वह जोन, जो एक निश्चित क्षण पर भट्ठी में होता है गल जाता है। छड़ी जैसे-जैसे खींची जाती है, वैसे-वैसे इसका गलित जोन छड़ी के आरम्भ से इसके अंत तक स्थानांतरित होता है।

जोन गलन उस धातु के लिये प्रयुक्त किया जाता है जिसका परिष्करण पहले ही किया जा चुका हो। इसमें विद्यमान अशुद्धियों की मात्रा इतनी अधिक नहीं होती हैं, अतएव मूल धातु व अशुद्धियाँ मिलकर एक सजातीय ठोस विलयन बनाती है। जब छड़ी वलयाकार भट्ठी में से गुज़रती है, तो जोन की सामने की सीमा पर धातु का गलन हो जाता है और यह अंतिम सीमा पर क्रिस्टलित हो जाता है। गलन के साथ संतुलन में बनने वाले क्रिस्टलों का संयोजन गलन के संयोजन से भिन्न होता है (दे० पृष्ठ 252)। धातुओं के एक सेट की अशुद्धियाँ गलित जोन नें सान्द्रित हो जाती हैं और इसके साथ छड़ी के अंतिम भाग तक स्थानांतरित हो जाती हैं; अन्य धातुओं की अशुद्धियाँ बनने में क्रिस्टलों में सान्द्रित हो जाती है और खींचे जा रहे जोन के पीछे रह जाती हैं तथा अनेक बार इस प्रक्रिया को दोहराये जाने पर छड़ी के सिरे

---

*और अधिक निश्चित होने के उद्देश्य से इस स्थिति में मूल धातु जिसमें अशुद्धियों की बहुत अधिक मात्रा होती है, निक्षेपित हो जाता है।

पर आ जाती हैं, इसके परिणामस्वरूप, छड़ी का मध्य भाग अत्यन्त सर्वाधिक शुद्ध हो जाता है; इसे काट लिया जाता है और फिर इसे उपयोग कर लिया जाता है।

जोन गलन का उपयोग धातुओं के अतिरिक्त अन्य पदार्थों के परिष्करण में भी किया जाता है।

वाष्पशील धात्विक यौगिकों का तापीय वियोजन: कार्बोनिक प्रक्रिया—अत्यधिक परिशुद्ध निकैल और लोह प्राप्त करने के लिए यह प्रक्रिया प्रयुक्त की जाती है। परिशुद्ध किया जाने वाला निकैल कार्बन मोनोऑक्साइड के माध्यम में लगभग 20 MPa दाब गर्म किया जाता है। CO के साथ निकल अभिक्रिया करके वाष्पशील निकैल टेट्राकार्बोनिल $Ni(CO)_4$ (इसका क्वथनांक 42° सें० है) बनाता है; मूल धातु में विद्यमान अशुद्धियाँ इस अभिक्रिया में भाग नहीं लेती। प्राप्त होने वाला $Ni(CO)_4$ आसवित कर लिया जाता है और फिर और अधिक ताप पर गर्म किया जाता है। इसके फलस्वरूप, कार्बोनिल का वियोजन हो जाता है और अत्यधिक परिशुद्ध धातु का प्रथक्करण हो जाता है।

लोह के शुद्धिकरण में लोह पेन्टाकार्बोनिल $Fe(CO)_5$ (क्वथनांक 105° सें०) का संश्लेषण तथा निम्न वियोजन समान रूप से होता है।

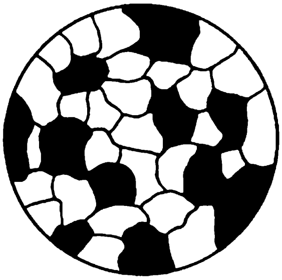
आयोडाइड प्रक्रिया की मदद से अत्यधिक परिशुद्ध टिटेनियम, जिरकोनियम तथा कुछ अन्य धातु प्राप्त किये जा सकते हैं। आइये, इस प्रक्रिया को टिटेनियम के उदाहरण के साथ देखें। मूल धातु पाउडर के रूप में 100–200° सें० तक गर्म किया जाता है और इस समय इसमें आयोडिन की कुछ मात्रा डाल दी जाती है और इसे एक बंद उपकरण में गर्म किया जाता है। उपकरण में टिटेनियम के तंतु वैद्युत धारा द्वारा 1300–1500° सें० तक गर्म किये जाते हैं। ये उपकरण में विस्तृत हो जाते हैं। टिटेनियम (लेकिन अशुद्धियाँ नहीं) आयोडिन के साथ मिलकर वाष्पशील TiI_4 बनाता है जो गर्म तंतुओं पर वियोजित हो जाता है) इन पर शुद्ध टिटेनियम का निक्षेपण हो जाता है और आयोडिन मूल पदार्थ के साथ नई मात्रा बनाती है। यह प्रक्रिया तब तक जारी रहती है, जब तक सम्पूर्ण धातु टिटेनियम तंतुओं पर स्थानांतरित नहीं हो जाती।

इस प्रक्रिया को निम्न प्रकार व्यक्त किया जा सकता है:

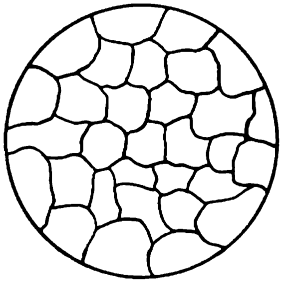
$$\text{Ti (अशुद्ध)} + 2I_2\,\text{(वाष्प)} \xrightarrow{100\text{-}200°\,\text{सें०}} TiI_4\,\text{(वाष्प)} \xrightarrow{1300\text{-}1500°\,\text{सें०}} \text{Ti (शुद्ध)} + 2I_2\,\text{(वाष्प)}$$

80. ऐलॉय. ये सर्वाधिक विस्तृत पदार्थ, प्राकृतिक तथा संश्लिष्ट, वर्तमान उद्योग की अनेक शाखाओं में विभिन्न उपकरण बनाने में उपयोग किये जाते हैं। लेकिन आधु-

निक उपकरणों का मुख्य भाग – मशीनें तथा यंत्र – मुख्यतः धात्विक पदार्थों – धातुओं, एक दूसरे के साथ के ऐलॉयों तथा कुछ निश्चित अधातुओं के साथ ऐलॉयों – उनमें, सर्वप्रथम, कार्बन के साथ बनाये जाते हैं। इसका कारण यह तथ्य है कि सभी प्रकार के पदार्थों में धात्विक पदार्थों में सर्वाधिक बहुमूल्य यांत्रिकीय गुण विद्यमान होते हैं। इसके अतिरिक्त धात्विक पदार्थों के गुण बहुत ही भिन्न व विस्तृत होते हैं। द्रवित अवस्था में अधिकांश धातु एक दूसरे में विलीन हो जाते हैं और एक सजातीय द्रवित ऐलॉय बनाते हैं। गलित अवस्था क्रिस्टलीकरण होने पर विभिन्न धातु विभिन्न प्रकार व्यवहार करते हैं। इनमें निम्न तीन स्थितियाँ मुख्य हैं:



चित्र 39. यांँत्रिकीय मिश्रण बनाने वाले द्विधातु ऐलॉय की सूक्ष्म संरचना।



चित्र 40. ठोस विलयन बनाने वाले द्विधातु ऐलॉय की सूक्ष्म संरचना।

1. ठोस अवस्था में मिश्रित किये जाने वाले धातु परस्पर विलीन नहीं होते तथा रासायनिक रूप से अभिक्रिया नहीं करते। इन अवस्थाओं में एक ऐलॉय यांत्रिकीय मिश्रण होता है और दोनों घटकों के क्रिस्टलाणुओं से बना होता है, जिन्हें सूक्ष्म विभाग में स्पष्टतया देखा जा सकता है (चित्र 39)।

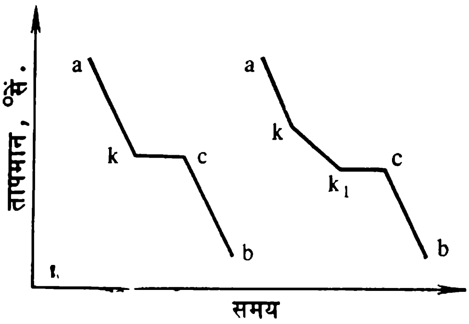
2. मिश्रित किये जाने वाले धातु परस्पर अभिक्रिया करके रासायनिक यौगिक बनाते हैं।

3. गलन से क्रिस्टलीकरण होने पर धातु की एक दूसरे में विलेयता बनी रहती है। सजातीय क्रिस्टल प्राप्त होते हैं। इस स्थिति में ठोस पक्ष ठोस विलयन कहलाता है (चित्र 40)। कुछ धातुओं के लिए उनकी पारस्परिक विलेयता ठोस असस्था में असीमित होती है, जबकि अन्य धातु परस्पर विलीन हो जाते हैं, लेकिन यह केवल निश्चित सान्द्रण तक ही होता है।

81. धातु विन्यासों का प्रावस्था आरेख. ऐलॉयों का अध्ययन करने में सर्वाधिक महत्वपूर्ण प्रावस्था आरेख होते हैं जो विभिन्न संयोजन वाले ऐलॉयों की अवस्था को विभिन्न तापमानों पर व्यक्त करते हैं। ऐसे आरेख तापीय – गतिज रूप से स्थायी

अवस्थाएँ स्पष्ट करते हैं जो विन्यास के न्यूनतम गिब्ज ऊर्जा के क्रमशः होती है। इन्हें संतुलन आरेख कहते हैं क्योंकि ये यह बतलाते हैं कि कौनसी अवस्थाएँ किसी निश्चित स्थितियों में सम्भव हो सकती हैं।

प्रावस्था आरेख प्रायोगिक रूप से प्राप्त किये जा सकते हैं। इसे करने के लिये प्रायः शीतन वक्र बनाये जाते हैं तथा इन रूपांतरणों के तापीय प्रभाव के कारण वक्रों के मुड़ने के बिंदुओं तथा रुकने के बिंदुओं के अनुसार रूपांतरणों के तापमान निश्चित किये जाते हैं। शीतन वक्र प्राप्त करने के लिए विचाराधीन विन्यास के दो धातुओं से विभिन्न संयोजन वाले अनेक मिश्रण तैयार किये जाते हैं। प्रत्येक मिश्रण का गलन किया जाता है। प्राप्त होने वाले द्रवित ऐलॉय (गालक) धीरे-धीरे शीतित किये



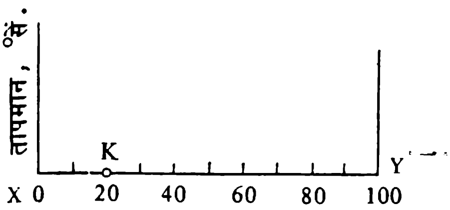
चित्र 41. शीतन वक्र

जाते हैं तथा समय के निश्चित अंतरालों में शीतन ऐलॉय का तापमान नोट कर लिया जाता है। अवलोकन के परिणामों को प्रयोग करके भुजाक्ष पर समय तथा कोटि-अक्ष पर तापमान लिख कर शीतन वक्र तैयार किया जाता है (चित्र 41)।

चित्र 41 का वाम भाग परिशुद्ध धातु के लिये शीतन वक्र का स्वरूप दिखला रहा है। सर्वप्रथम, तापमान लगातार वक्र ak के साथ-साथ नीचे गिरता जा रहा है। बिंदु k पर वक्र टूट जाता है और ठोस अवस्था बननी (क्रिस्टलीकरण) आरम्भ हो जाती है, जिसके फलस्वरूप ऊष्मा उत्सर्जित होती है और ताप कुछ निश्चित समय तक स्थिर रहता है (यह वक्र भुजाक्ष के समानांतर है)। जब गलित धातु ठोस हो जाती है तो तापमान पुनः लगातार CB वक्र के साथ गिरना आरम्भ हो जाता है।

कभी-कभी ठोस धातु के शीतन वक्र पर तापमान के गिरने में क्रम भंग भी देखने में आते हैं। यह उन प्रक्रियाओं की ओर इंगित करता है जो ऊष्मा के उत्सर्जन के साथ सम्बन्धित हैं तथा जो ठोस अवस्था में घटती हैं। उदाहरणतया, एक क्रिस्टलीय स्वरूप से दूसरे क्रिस्टलीय स्वरूप में रूपांतरण के समय।

दो धातुओं के ऐलॉयों का शीतन वक्र कुछ भिन्न स्वरूप का होता है। ऐसा वक्र चित्र 41 में दायीं ओर दिखाया गया है। पहले वक्र की भांति बिंदु k ठोस अवस्था के प्रारम्भ के क्रमशः है—इसमें विद्यमान एक धातु के क्रिस्टलों के गलन का पृथक्करण आरम्भ होना। उस गलन का संयोजन, जो द्रवित बना रहता है, परिवर्तित हो जाता है, तथा इसके ठोस अवस्था में इसके पिंडन का ताप क्रिस्टलीकरण के समय नीचे आता जाता है। लेकिन क्रिस्टलीकरण के समय उत्सर्जित ऊष्मा फिर भी शीतन के क्रम को रोक देती है, जिसके कारण बिंदु k पर वक्र टूट जाता है। क्रिस्टल पृथक हो जाते हैं और तापमान तब तक नीचे गिरता रहता है जब तक कि वह उस बिन्दु तक नहीं पहुँच जाता जहाँ ऐलॉय का क्रिस्टलीकरण इसके संयोजन में किसी परिवर्तन



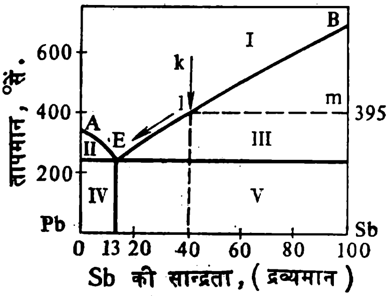
चित्र 42. द्विधातु विन्यास के प्रावस्था आरेख बनाने के लिए निर्देशाँक।

के बिना हो जाता है। यहाँ तापमान का गिरना बंद हो जाता है (बिंदु k_2)। क्रिस्टलीकरण के समाप्त होने पर तापमान cb वक्र के साथ-साथ गिरता है।

घटकों की विभिन्न मात्रा वाले ऐलॉयों के पर्याप्त सेट की मदद से तथा प्रत्येक ऐलॉय में रूपांतरण का तापमान निश्चित करके हम एक प्रावस्था आरेख बना सकते हैं। प्रावस्था आरेख में तापमान ऊर्ध्वाधर अक्ष के साथ-साथ तथा ऐलॉय का संयोजन (इसके एक घटक का सान्द्रण) क्षैतिज अक्ष के साथ-साथ लिखा जाता है। दो घटकों से बने हुये ऐलॉयों के लिये, जिन्हें X तथा Y प्रतीकों द्वारा सूचित किया जाता है, उनका संयोजन एक क्षैतिज अक्ष पर एक ऐसे बिन्दु द्वारा व्यक्त होता है जो 100% के क्रमशः है। अन्तिम बिन्दु पृथक घटकों के क्रमशः होते हैं। अन्तिम बिन्दुओं के बीच कोई भी बिन्दु द्वि-आधारी ऐलॉय के संयोजन को व्यक्त करता है। चित्र 42 में दी गई संख्याएँ घटक Y की मात्रा बताती है। उदाहरणतया, बिन्दु K 20% Y और 80% X ऐलाय इंगित करता है।

आइये चार सरल स्थितियों का अध्ययन करें—ऊपर बताये गये ऐलॉयों की किस्मों के क्रमशः चार प्रकार के आरेख: एक यांत्रिकीय मिश्रण, एक ठोस विलयन जिसमें विलेयता असीमित है, एक सीमित विलेयता के साथ तथा एक रासायनिक यौगिक।

पृथक घटकों के यांत्रिकीय मिश्रण बनाने वाले ऐलॉयों का प्रावस्था आरेख. चित्र 43 में इस प्रकार के प्रावस्था आरेखों के उदाहरण के रूप में Pb – Sb विन्यास का प्रावस्था आरेखदिखाया गया है। आरेख में A और B विन्यास घटकों के गलनांक सूचित करते हैं: लेड (327° सें०) तथा एन्टीमनी (631° सें०)। इस प्रकार के ऐलॉय में राउल्ट नियम के अनुसार एक घटक का दूसरे घटक में योग हिमांक (क्रिस्टलीकरण) को कम कर देता है। AE का वक्र लेड से परिपूर्ण गालकों से लेड के क्रिस्टलीकरण के तापमान को सूचित कर रहा है तथा BE वक्र एन्टीमनी से परिपूर्ण गालकों से एन्टीमनी के क्रिस्टलीकरण के तापमान का सूचक है। चित्र से स्पष्ट है कि दूसरे घटक की मात्रा में वृद्धि होने से लेड तथा एन्टीमनी दोनों के हिमांक कम हो जाते हैं। बिंदु E दोनों वक्रों से सम्बंधित है: दोनों धातु एक साथ एक गालक क्रिस्टलित हो जाते हैं जिसका संयोजन इस बिंदु के क्रमशः है। यह संयुक्त क्रिस्टलीकरण निम्नतम ताप पर घटता है। बिंदु E के क्रमशः संयोजन को गलनक्रांतिक सं संयोजन कहते हैं तथा क्रमशः गलनक्रांतिक ऐलॉय या सरल रूप में गलनक्रांतिक (ग्रीक "यूटेक्टोस" – सरलतापूर्वक गलन हो जाने वाला) कहते हैं। Pb – Sb विन्यास के लिये गलनक्रांतिक 13% Sb और 87% Pb से बना हुआ होता है; यह 246° सें० पर गलित तथा क्रिस्टलित हो जाता है।

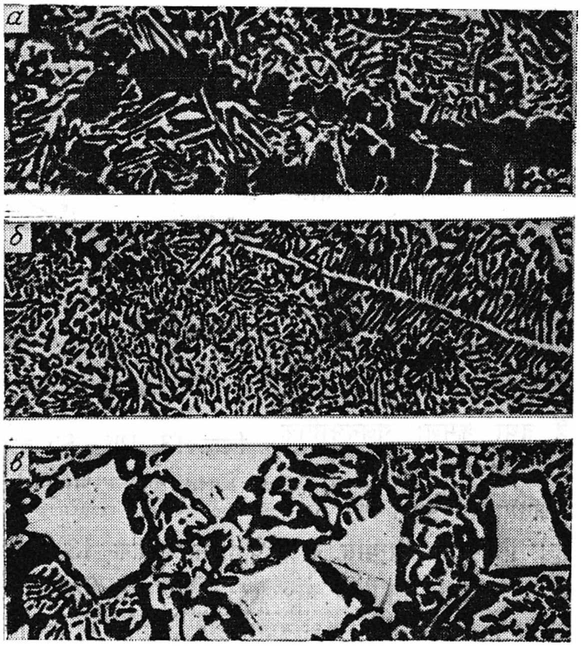


चित्र 43. Pb – Sb तंत्र का प्रावस्था आरेख।

आइये, गालक के क्रिस्टलीकरण का अध्ययन कुछ विवरण में करें।

अनुमान करें कि हमारे पास ऐसा गालक है जिसमें 40% Sb तथा 60% Pb है (चित्र 43, बिंदु k)। इस गालक को 395° सें० (बिंदु l) शीतित करने पर इससे क्रिस्टल पृथक होना आरम्भ कर देते हैं। ये क्रिस्टल उस घटक के होंगे, जिस घटक की मात्रा गलनक्रांतिक की तुलना में अधिक है, तथा इस स्थिति में एन्टीमनी के होंगे। अब गालक दो प्रावस्थाओं से बना है। प्रावस्था आरेख में इसके क्रमशः दो बिंदु हैं: बिंदु l (गालक) तथा बिंदु m (एन्टीमनी क्रिस्टल)। एन्टीमनी की एक निश्चित मात्रा का क्रिस्टलीकरण गालक के संयोजन को परिवर्तित कर देगा; इसमें एन्टीमनी की मात्रा कम हो जायेगी और, इस प्रकार, लेड की मात्रा अधिक हो जायेगी। चित्र में गालक का क्रमशः बिंदु थोड़ा-सा वाम पक्ष की ओर विस्थापित हो जायेगा। चूंकि शीतन जारी है, यह बिंदु पुनः वक्र तक पहुँच जायेगा – एन्टीमनी क्रिस्टलों की एक निश्चित मात्रा गालक से पुनः पृथक हो जायेगी। अतएव, जैसे-जैसे शीतन एवं क्रिस्टलीकरण जारी रहता है, वैसे-वैसे बिंदु, जो गालक के क्रमशः है,

नीचे की ओर तथा बायीं ओर एन्टीमनी क्रिस्टलीकरण वक्र के साथ-साथ विस्थापित होता रहेगा, जबकि एन्टीमनी क्रिस्टलों के क्रमशः बिंदु नीचे दायीं पक्ष की ओर उर्ध्वाधर अक्ष के साथ-साथ विस्थापित हो जायेगा। जब गालक गलनक्रांतिक संयोजन पर पहुँचेगा, दोनों घटकों (गलनक्रांतिक) के महीन क्रिस्टल इससे पृथक होना आरम्भ कर देंगे, जब तक कि लिये गये पदार्थ की सम्पूर्ण मात्रा का क्रिस्टलीकरण नहीं हो



चित्र 44. लेड-ऐन्टीमनी ऐलायों की संरचना। a – अतिरिक्त लेड की मात्रा वाला ऐलाय; б – गलनक्रांतिक ऐलाय; в – ऐन्टीमनी की अतिरिक्त मात्रा वाला ऐलॉय।

जाता। प्राप्त होने वाला ऐलॉय एन्टीमनी क्रिस्टलों के साथ गलनक्रांतिक का मिश्रण होगा।

यदि हम ऐसे गालक के साथ प्रक्रिया आरम्भ करें जिसमें एन्टीमनी की मात्रा कम है (गलनक्रांतिक मात्रा से कम) तो सम्पूर्ण प्रक्रिया ऊपर बतायी गयी विधि के अनुसार घटेगी, लेकिन इसमें अंतर इतना ही होगा कि पहले लेड के क्रिस्टल पृथक होंगे, न कि एन्टीमनी के क्रिस्टल। प्राप्त होने वाले ऐलॉय की संरचना गलनक्रांतिक और लेड के क्रिस्टलों का मिश्रण होगी। अंत में, यदि हम एक ऐसे गालक के साथ प्रक्रिया आरम्भ करते हैं जिसमें गलनक्रांतिक संयोजन है, तो सम्पूर्ण गालक 246° सें० पर क्रिस्टलित हो जायेगा तथा यह गलनक्रांतिक होगा।

चित्र 44 में Pb – Sb विन्यास के ऐलॉय की सरंचना दिखायी गई हैं।

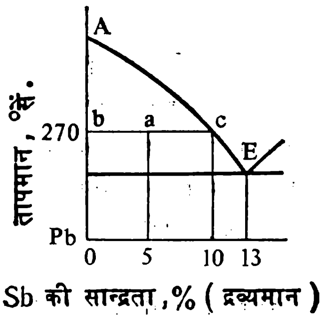
यदि चित्र 43 में आरेख का अपरिवक्र (AE तथा BE) क्रिस्टलीकरण के आरम्भ का तापमान सूचित करते हैं, तो निचला वक्र – बिंदु E से गुज़रने वाली क्षैतिज रेखा – वह तापमान सूचित करती है, जिसपर गालक का क्रिस्टलीकरण समाप्त होता है। चित्र से स्पष्ट है कि ऐसे विन्यासों के लिये, जिनके प्रावस्था आरेख इतनी प्रकार के हैं, जैसा कि विचाराधीन विन्यास है, तो क्रिस्टलीकरण के समाप्त होने का तापमान मिश्रण के संयोजन पर निर्भर नहीं करता। ठोस ऐलॉय के गलन में बिंदु E से गुज़रने वाली रेखा गलन के आरम्भ का तापमान सूचित करती है। विचाराधीन स्थिति में यह तापमान गालक के संयोजन पर निर्भर नहीं करता क्योंकि गलन गलनक्रांतिक से आरम्भ होता है जो विन्यास के सभी ऐलॉयों में विद्यमान है (पृथक-पृथक घटकों को छोड़कर)। ऐलॉय का तापमान तब तक स्थिर रहेगा, जब तक कि इसमें विद्यमान सम्पूर्ण गलनक्रांतिक गलित नहीं हो जाता है। गर्म करना ज़ारी रहने पर ताप में वृद्धि हो जायेगी। उस शुद्ध घटक के क्रिस्टल, जो प्रारम्भिक ऐलॉय में गलनक्रांतिक के साथ मिश्रित कर दिये गये थे, गलित होना आरम्भ कर देते हैं। गालक का संयोजन इस घटक में अधिक पूर्ण हो जायेगा तथा इस गालक का क्रमशः बिंदु ऊपरी वक्र की सदृश शाखा के साथ-साथ विस्थापित हो जायेगा।

गलन के समाप्त होने पर, अर्थात, जब ठोस अवस्था लुप्त हो जाती है, तो गालक का संयोजन भी प्रारम्भिक ऐलॉय के समान हो जायेगा। अतएव, यदि हम ठोस ऐलॉय से आरम्भ करें, तो बिंदु E से गुज़रने वाली क्षैतिज रेखा गलन का आरम्भिक ताप सूचित करती है, जबकि AE व BE वक्र गलन की समाप्ति सूचित करते हैं।

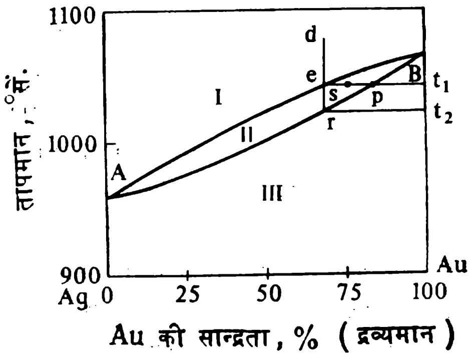
इन बातों से स्पष्ट है कि चित्र 43 में आरेख में क्षेत्र I एक गालक को सूचित करता है, क्षेत्र II तथा III गालक तथा अतिरिक्त घटक के क्रिस्टलों के सहअस्तित्व को सूचित करते हैं और क्षेत्र IV एवं V लेड (क्षेत्र IV) या एन्टीमनी (क्षेत्र V) के कणों के साथ गलनक्रांतिक के मिश्रणों को सूचित करते हैं।

हम पहले ही बता चुके हैं कि लिये गये ऐलॉय का संयोजन आरेख के क्षैतिज अक्ष के साथ-साथ लिखा गया है। लेकिन दो प्रावस्थाओं के संतुलन के क्रमशः क्षेत्रों के लिये हम इस अक्ष का प्रयोग इन प्रावस्थाओं के संयोजन को ज्ञात करने के लिये कर सकते हैं। मान लें, उदाहरणतया, कि एक ऐलॉय में 5% Sb तथा 95% Pb है, इस ऐलाय को 270° सें० तक गर्म किया जाता है। प्रावस्था आरेख में बिंदु a (चित्र 45) इस ऐलॉय के क्रमशः है। हम इस बिंदु में से एक क्षैतिज रेखा खींचते हैं, जो आरेख के समीपतम रेखाओं को काटती है। इस प्रकार हमें दो बिंदु b तथा c प्राप्त होते हैं। ये बिंदु यह सिद्ध करते हैं कि लेड क्रिस्टलों (बिंदु b) तथा उस गालक का संतुलन जिसका संयोजन बिंदु c के भुज द्वारा निश्चित किया गया है (लगभग 10% Sb तथा 90% Pb) 270° सें० पर लिये गये ऐलॉय के सदृश हैं।

ठोस अवस्था में असीमित विलेयता वाले ऐलॉयों का प्रावस्था आरेख चित्र 46 में Ag – Au विन्यास का प्रावस्था आरेख दिखाया गया है, जो इस प्रकार के आरेखों का एक बहुत ही सरलतम उदाहरण है। गत स्थितियों की भाँति बिंदु A तथा B घटकों के गलनांकों को सूचित करते हैं। इस स्थिति में गलन (निचला) तथा हिमांक (ऊपरी) वक्रों की आकृति इस तथ्य के कारण है कि गालक के शीतित होने पर पृथक होने वाले क्रिस्टलों में सदैव दोनों घटक विद्यमान होते हैं (स्वाभाविक है कि यहाँ शुद्ध रजत या स्वर्ण का क्रिस्टलीकरण अपवाद है) ।



चित्र 45. Pb – Sb तंत्र के प्रावस्था आरेख का भाग।



चित्र 46. Ag – Au तंत्र का प्रावस्था आरेख।

आइये देखें कि इस स्थिति में गालक किस प्रकार क्रिस्टलित होते हैं। मान लीजिये कि प्रारम्भिक द्रवित ऐलॉय के सदृश आरेख में बिंदु d है (चित्र 46) । जब यह तापमान t_1 (बिंदु e) तक शीतित होता है तो क्रिस्टलीकरण आरम्भ हो जाता है। ये क्रिस्टल ठोस विलयन हैं जो उच्चतापसह घटक – स्वर्ण (बिंदु p) में प्रचुर हैं। अतएव, क्रिस्टलीकरण के समय, द्रवित प्रावस्था उच्चतापसह घटक में क्षीण हो जाती है तथा आरेख में गालक के सदृश बिंदु थोड़ा-सा वाम पक्ष की ओर विस्थापित हो जाता है। जैसे-जैसे शीतन जारी रहता है, वैसे-वैसे यह बिन्दु नीचे की ओर विस्थापित होता है एवं पुनः वक्र तक पहुँच जाता है और क्रिस्टलीकरण जारी रहता है। इस प्रकार, गालक के शीतन के साथ ठोस विलयन के क्रिस्टल पृथक हो जाते हैं, जो उच्चतापसह घटक-स्वर्ण में प्रचुर होते हैं तथा गालक में निम्न गलनांक वाले घटक-रजत की मात्रा भी बढ़ जाती है। आरेख में क्रमशः बिंदुओं का विस्थापन हो जाता है: द्रवित प्रावस्था के संयोजन में परिवर्तन ऊपरी रेखा के साथ-साथ होता है तथा ठोस विलयन में संयोजन का परिवर्तन निम्न रेखा के साथ-साथ होता है। जब यह प्रक्रिया धीरे-धीरे घटती है तो क्रिस्टलीकरण उच्च ताप पर रूकता है, जब तापमान

t, पर पहुँचता है जहाँ प्राप्त होने वाले क्रिस्टलों का संयोजन आरम्भिक ऐलॉय के समान हो जाता है (बिंदु r)।

इस प्रकार विचाराधीन विन्यास के प्रावस्था आरेख में क्षेत्र I (चित्र 46) एक ऐसे गालक को सूचित करता है, क्षेत्र II गालक और ठोस विलयन के क्रिस्टलों के सहअस्तित्व को सूचित करता है, क्षेत्र III ठोस विलयन को सूचित करता है। संतुलन में, आरेख में दोनों वक्रों के बिंदु सम्बन्धित हैः प्रत्येक तापमान के लिये निश्चित संयोजन वाला एक गालक है तथा निश्चित संयोजन वाले ही क्रिस्टल हैं, लेकिन इनका संयोजन परस्पर भिन्न होता है (उदाहरणतया, बिंदु p बिंदु e के क्रमशः है)।

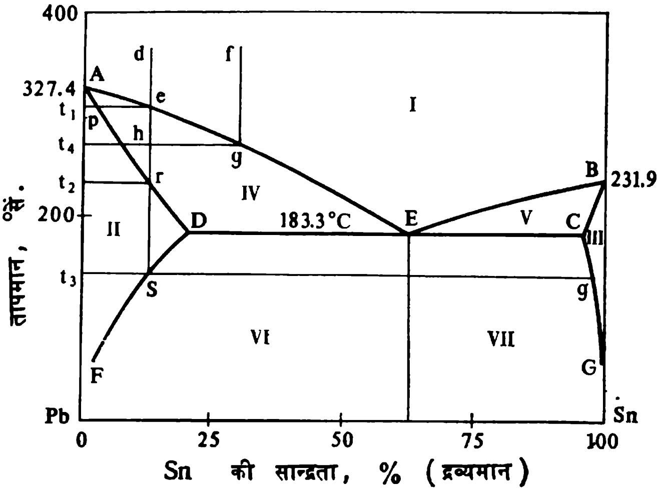
क्रिस्टलीकरण के समय विन्यास का तापमान नीचे आ जाता है तथा गालक और प्रारम्भ में बने क्रिस्टलों के बीच, अर्थात् उच्च तापमान पर संतुलन भंग हो जाता है। अतएव, क्रिस्टलीकरण के फलस्वरूप विसरण होता है, जिसके कारण प्रक्रिया के धीरे-धीरे घटने पर सम्पूर्ण ऐलॉय के कण सजातीय होते हैं एवं उनका संयोजन भी समान होता है। शीघ्र शीतन में विसरण प्रक्रियाओं के घटने के लिये समय नहीं होता है तथा ऐलाय सजातीय नहीं होता है।

गत स्थिति की भाँति संतुलन प्रावस्था का संयोजन – गालक तथा इसके साथ संतुलन में ठोस विलयन – आरेख के क्षैतिज अक्ष के साथ-साथ बनाया जा सकता है। उदाहरणतया, बिंदु c का सदृश विन्यास एक गालक, जिसका संयोजन बिंदु e के सदृश होता है व एक क्रिस्टल से बना होता है, जिसका संयोजन बिंदु p के सदृश होता है।

ठोस अवस्था में सीमित पारस्परिक विलेयता वाले ऐलायों का प्रावस्था आरेख. घटक x एवं y से बने इस प्रकार के ऐलॉयों में एक द्रवित प्रावस्था तथा दो ठोस विलयन हो सकते हैं: y में घटक x का विलयन और x में घटक y का विलयन। सरलतम स्थिति में ये दो ठोस विलयन गलनक्रांतिक बनाते हैं। Pb – Sn विन्यास, जिसका प्रावस्था आरेख चित्र 47 में दिखाया गया है, इस प्रकार का है। हम सर्वप्रथम यहाँ यह नोट करेंगे कि क्षेत्र I गालक को सूचित करता है, क्षेत्र II लेड में टिन के ठोस विलयन का सूचक है और क्षेत्र III टिन में लेड के ठोस विलयन को सूचित करता है।

यह समझने के लिये कि कौनसी प्रावस्थाएँ आरेख में किन क्षेत्रों के तथा इन पर बने किन वक्रों के सदृश हैं, आइये, हम यह देखें कि इस प्रकार के विन्यास में गालक किस प्रकार क्रिस्टलित होता है। हम पहले इसका आरम्भ एक द्रवित ऐलॉय से करेंगे जिसमें लेड प्रचुर है (चित्र 47 में बिंदु d)। जब यह गालक तापमान t_1 (बिंदु e) तक शीतित किया जाता है, तो लेड में टिन के ठोस विलयन के क्रिस्टलों का पृथक्करण आरम्भ हो जाएगा। इन क्रिस्टलों का संयोजन बिंदु p के सदृश होता है; ये प्रारंभिक गालक की तुलना में अब लेड में अधिक प्रचुर है ताकि क्रिस्टलीकरण में गालक में लेड की मात्रा कम हो जाए। गत स्थिति की भाँति आरेख में गालक तथा

क्रिस्टलों के सदृश बिंदु विस्थापित हो जाते हैं: द्रवित प्रावस्था का संयोजन AE रेखा के साथ-साथ परिवर्तित होता है तथा क्रिस्टलों का संयोजन AD रेखा के साथ-साथ परिवर्तित होता है। तापमान t_2 पर (बिंदु r) प्राप्त होने वाले क्रिस्टलों का संयोजन प्रारम्भिक ऐलॉय के समान हो जाता है। यदि यह प्रक्रिया पर्याप्त रूप से धीरे-धीरे घटती है तो तापमान t_2 पर क्रिस्टलीकरण उसी प्रकार समाप्त हो जायेगा, जैसा कि असीमित पारस्परिक विलेयता वाले विन्यासों में हुआ था। (ऊपर देखिये)।



चित्र 47. Pb – Sn तंत्र का प्रावस्था आरेख।

वक्र ADF ठोस लेड में टिन की विलेयता को विभिन्न तापमानों पर दिखाता है। विदित है कि यह विलेयता 183.3° सें० पर सर्वाधिक है। अतएव, जब क्रिस्टल तापमान t_3 (बिंदु s) तक शीतित होते हैं, तो ठोस विलयन संतृप्त हो जाता है। इसमें ठोस अवस्था में रूपांतरण आरम्भ हो जाता है: बिंदु s को सदृश संयोजन वाले लेड पर आधारित ठोस विलयन के क्रिस्टल बिंदु q के सदृश संयोजन वाले टिन पर आधारित ठोस विलयन के क्रिस्टलों में रूपांतरित हो जाते हैं। स्थिर तापमान पर इन दोनों ठोस विलयनों के क्रिस्टल संतुलन में होंगे। हालाँकि अधिक शीतित किये जाने पर यह संतुलन बिगड़ जाएगा और क्रिस्टलों के एक सेट का रूपांतरण दूसरे सेट में जारी रहेगा। लेड पर आधारित ठोस विलयन के क्रिस्टलों में टिन की कमी हो जायेगी – उनका संयोजन DF वक्र के साथ-साथ परिवर्तित होगा, इसी समय ठोस विलयन के क्रिस्टल जो टिन पर आधारित है, का संयोजन CG वक्र के साथ-साथ परिवर्तित होगा।

आइये, हम एक ऐसे द्रवित ऐलॉय का शीतन देखें, जिसमें लेड की मात्रा इतनी अधिक नहीं है (बिंदु f)। तापमान t_4 (बिंदु g) तक शीतित करने पर लेड पर आधारित ठोस विलयन के क्रिस्टल गालक से पृथक होना आरम्भ कर देंगे। गालक में टिन की मात्रा अधिक हो जाती है: इसका संयोजन AE रेखा के साथ-साथ तथा पृथक हो रहे क्रिस्टलों का संयोजन AD रेखा के साथ-साथ परिवर्तित होता है। जब गालक का सदृश बिंदु E तक पहुँचता है, तो दोनों ठोस विलयनों के क्रिस्टल गालक से पृथक हो जाते हैं, लेड पर आधारित ठोस विलयन के क्रिस्टलों का संयोजन बिंदु D के सदृश होता है तथा टिन पर आधारित ठोस विलयन के क्रिस्टलों का संयोजन बिंदु C के सदृश होता है। यह स्पष्ट है कि बिंदु E गलनक्रांतिक बिंदु है और क्रिस्टलों का पृथक्करण मिश्रण गलनक्रांतिक मिश्रण है।

183.3° सें० से निम्न तापमानों के क्षेत्रों में टिन में लेड की विलेयता तथा लेड में टिन की विलेयता कम हो जाती है और इसी के साथ तापमान भी गिर जाता है। अतएव, अधिक शीतन किये जाने पर प्राप्त होने वाले क्रिस्टलों का संयोजन परिवर्तित हो जाता है। लेड में टिन के ठोस विलयन के क्रिस्टलों का संयोजन DF वक्र के साथ-साथ व टिन में लेड के ठोस विलयन के क्रिस्टलों का संयोजन CG वक्र के साथ-साथ परिवर्तित होता है।

टिन में प्रचुर गालकों का क्रिस्टलीकरण इसी प्रकार होता है। इस स्थिति में क्रिस्टलीकरण के आरम्भ में ठोस विलयन के टिन पर आधारित क्रिस्टल उत्सर्जित होते हैं।

इस प्रकार हम इस निष्कर्ष पर पहुँच सकते हैं कि आरेख में क्षेत्र IV तथा V द्रवित गालक तथा लेड पर आधारित क्षेत्र IV या टिन पर आधारित क्षेत्र V ठोस विलयन के क्रिस्टलों का सहअस्तित्व सूचित करते हैं, जबकि क्षेत्र VI तथा VII गलनक्रांतिक क्रिस्टलों व लेड पर आधारित तथा टिन पर आधारित ठोस विलयन के क्रमशः क्रिस्टलों के मिश्रण को सूचित करते हैं।

रासायनिक यौगिक बनाने वाले ऐलॉयों का प्रावस्था आरेख. धातु अनेक अंतराधात्विक यौगिक बनाती है। ऐसे यौगिकों के निर्माण की ऐन्थैल्पी प्रायः निम्न होती है, केवल पृथक स्थितियों में, (जैसे, जब गलित ताम्र के साथ ऐल्युमिनियम अभिक्रिया करता है) इनके निर्माण में पर्याप्त ऊष्माक्षेपी प्रभाव देखने में आता है।

अनेक धातु कई यौगिक बनाते हैं, जैसे, AuZn, Au_3Zn_5, $AuZn_3$, Na_4Sn, NaSn, $NaSn_2$.

चित्र 48 में विन्यास Mg – Pb का प्रावस्था आरेख दिखाया गया है। यह एक ऐसे विन्यास का सरलतम उदाहरण है जिसमें रासायनिक यौगिक बनते हैं। मैग्नीशियम के साथ लेड केवल एक यौगिक Mg_2Pb बनाता है, हालाँकि ठोस अवस्था में ये धातु परस्पर विलीन नहीं होते हैं। उपर्युक्त आरेखों से यह आरेख भिन्न है, क्योंकि इसमें क्रिस्टलीकरण के आरम्भ में वक्र पर उच्चतम बिंदु है। यह उच्चतम (बिंदु C)

यौगिक Mg_2Pb के गलनांक को सूचित करता है। उच्चतम बिंदु का भुज यौगिक के संयोजन का सूचक है। आरेख में दो गलनक्रांतिक E_1 तथा E_2 हैं। गलनक्रांतिक E_1 Mg और Mg_2Pb क्रिस्टलों का मिश्रण है, जबकि गलनक्रांतिक $E_2 - Pb$ व Mg_2Pb के क्रिस्टलों का मिश्रण है।

अतः रासायनिक यौगिक वाले विन्यास का आरेख प्रथम प्रकार के दो आरेखों से बना है। यदि विन्यास के घटक परस्पर दो या अधिक रासायनिक यौगिक बनाते हैं, तो आरेख – प्रथम प्रकार के तीन, चार या अधिक आरेखों से बनेगा।

इस तथा समान स्थितियों में ऐलॉय का क्रिस्टलीकरण ठीक उसी प्रकार होता है, जैसा कि प्रथम प्रकार के आरेखों को बनाने वाले ऐलॉयों का क्रिस्टलीकरण हुआ था। यहाँ अंतर केवल इतना ही है कि यौगिक के क्रिस्टल बनते हैं और इसके अतिरिक्त पृथक-पृथक क्रिस्टलों का पृथक्करण भी होता है। शीतन में Mg गालकों से AE_1 रेखा के साथ-साथ, $Pb - E_2B$ रेखा के साथ-साथ तथा $Mg_2Pb - E_1CE_2$ रेखा के साथ-साथ पृथक होता है। उदाहरणतया, यदि हम 40% Pb (यानी 60% Mg वाले) द्रवित ऐलॉय को शीतित करें, दो सर्वप्रथम Mg के क्रिस्टल पृथक होंगे। जब तापमान 460° सें० तक गिर जायेगा, तो सम्पूर्ण शेष द्रवित ऐलॉय इस तापमान पर ठोस बनना आरम्भ कर देगा, और Mg तथा रासायनिक यौगिक Mg_2Pb के बहुत ही महीन क्रिस्टलों का गलनक्रांतिक मिश्रण बनना आरम्भ हो जायेगा।

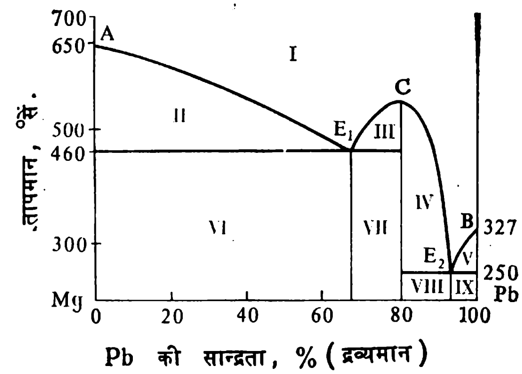
75% Pb वाले द्रवित ऐलॉय को शीतित करने पर सर्वप्रथम Mg_2Pb क्रिस्टल पृथक होंगे। यह तब तक जारी रहेगा, जब तक कि तापमान 460° सें० तक नहीं गिरता अर्थात् गलनक्रांतिक तापमान तक नहीं गिरता। जब ऐलॉय में 80% से अधिक Pb होता है तो समान प्रक्रियाएँ घटेंगी, जिनमें गलनक्रांतिक E_2 का 250° सें० पर पृथक्करण हो जाएगा।

यह सरलता से देखा जा सकता है कि चित्र 48 में क्षेत्र I द्रवित ऐलॉय को व्यक्त करता है, क्षेत्र II से V तक द्रवित ऐलॉय और सदृश क्रिस्टलों (II – Mg क्रिस्टल, क्षेत्र III व IV – Mg_2Pb क्रिस्टल, क्षेत्र V – Pb क्रिस्टल) के बीच संतुलन व्यक्त करता है तथा क्षेत्र VI – IX ठोस ऐलॉयों को व्यक्त करते हैं: [Mg + गलनक्रांतिक E_1 (VI), Mg_2Pb + गलनक्रांतिक E_1 (VII), Mg_2Pb + गलनक्रांतिक E_2 (VIII), Pb + गलनक्रांतिक E_2 (IX)]।

हमने सरलतम लेकिन सर्वाधिक महत्वपूर्ण प्रावस्था आरेखों का अध्ययन किया। अनेक विन्यासों के लिये प्रावस्था आरेख काफी अधिक जटिल प्रकृति रखते हैं। उदाहरणतया, अनेक धातु तथा ऐलॉय ठोस अवस्था में रूपांतरित हो जाते हैं, एक रूपांतरण से दूसरे रूपांतरण में प्रवेश कर जाते हैं। सदृश प्रावस्था आरेखों में ऐसे वक्र होते हैं जो इन रूपांतरणों के स्थायित्व के क्षेत्रों को विभाजित करते हैं।

त्रि-आधारी विन्यासों के प्रावस्था आरेख बनाने की भी विधियाँ होती हैं, यानि उन विन्यासों की जो तीन घटकों से बने हैं।

तकनीकी रूप से महत्वपूर्ण विन्यासों के प्रावस्था आरेखों का अध्ययन किया जा चुका है एवं यह सामग्री विशेष प्रकाशनों में संकलित है। विज्ञान और इंजीनियरी के अनेक क्षेत्रों में इनका विस्तृत उपयोग है, ये निश्चित गुणों वाले ऐलॉयों का चयन करने के वैज्ञानिक आधार बनते हैं, इन्हें ऐलॉयों की तापीय प्रक्रिया की अन्वेषण विधियों के रूप में प्रयुक्त किया जाता है तथा नए ऐलॉयों के विकास और निर्माण में इन्हें प्रयुक्त किया जाता है। बहुत अधिक व्यावहारिक महत्व वाले विन्यास का उदाहरण



चित्र 48. Mg – Pb तंत्र का प्रावस्था आरेख।

है : Fe – C विन्यास। इस विन्यास के प्रावस्था आरेख का अध्ययन विभाग 124 में किया गया है।

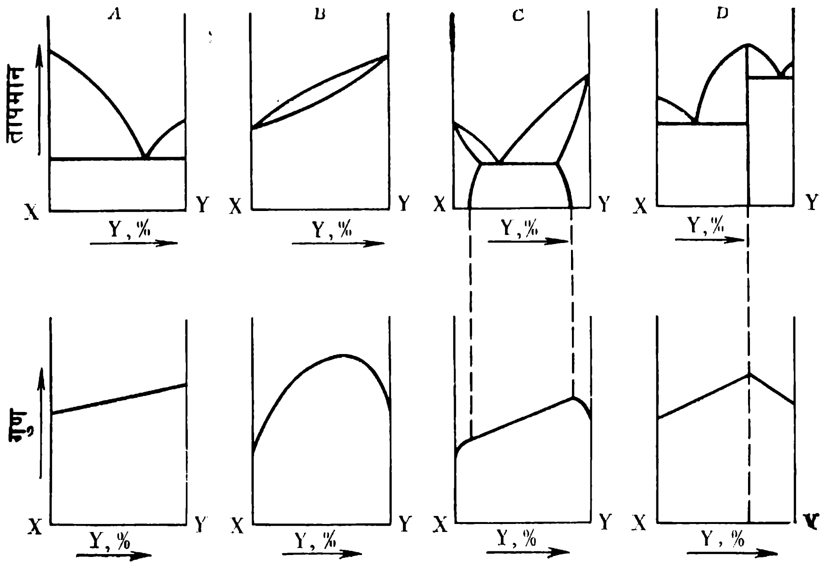
प्रावस्था आरेखों के अतिरिक्त संयोजन – गुण आरेखों का भी बहुत अधिक महत्व होता है। इन आरेखों में भुजाक्ष पर विन्यास का संयोजन लिखा जाता है, जैसा कि प्रावस्था आरेख के लिये किया गया था, और कोटि अक्ष पर वे राशियाँ लिखी जाती हैं जो विन्यास के अनेक गुणों, जैसे घनत्व, वैद्युत – चालकता तथा संक्षारण प्रतिरोध-क्षमता व्यक्त करती हैं।

चित्र 49 के ऊपरी भाग में ऐलॉयों की चार मुख्य प्रकारों के प्रावस्था आरेख दिये गये हैं एवं निम्न भाग में इनके क्रमशः "संयोजन – गुण" आरेख दिये गये हैं।

यह स्पष्ट है कि यांत्रिकीय मिश्रण के निर्माण में (चित्र 49 "a") ऐलायों के गुण रैखिक रूप से परिवर्तित होते हैं और उनके मान पृथक-पृथक घटकों के लिये उन गुणों के मानों के बीच अंतरालों के अंतर्गत रहते हैं। ठोस विलयनों के निर्माण में एक अरैखिक सम्बन्ध देखा गया है (चित्र 49 "b" तथा "c")। यहाँ इनके कुछ गुण ऐलॉय को बनाने वाले कुछ धातुओं के गुणों से काफी अधिक भिन्न हो सकते

हैं। अंत में, जब एक रासायनिक यौगिक बनता है, तो "संयोजन-गुण" आरेखों में इस यौगिक के सदृश एक उच्चतम व एक निम्नतम बिंदु प्रगट हो जाता है।

न० कुरनाकोव ने भौतिकीय-रासायनिक विश्लेषण विधि के आधार के रूप में "संयोजनगुण" आरेखों को बनाने की विधि प्रयुक्त की और इस प्रकार विन्यासों का अन्वेषण किया। वर्तमान समय में भौतिकीय-रासायनिक विश्लेषण ऐलॉयों के अध्ययन की एक मुख्य विधि है और अनेक घटकों वाले विन्यासों के सामान्य रूप से अध्ययन करने की भी एक विधि है: जैसे, लवण, आक्साइड आदि।



चित्र 49. अभिलक्षक प्रावस्था आरेख और उनके तदनुरूपी "संयोजन-गुण" आरेखों की आकृति।

82. धातुओं का संक्षारण. धात्विक पदार्थ – धातु और धातुओं पर आधारित ऐलॉय अपने वातावरण (गैसीय या द्रवित) के सम्पर्क में आकर एक निश्चित गति के साथ विनाश होना आरम्भ कर देते हैं। इस विनाश का कारण रासायनिक अभिक्रिया है: धातु अपने चारों ओर विद्यमान पदार्थों के साथ उपाचयन अभिक्रियाओं में भाग लेते हैं तथा उपचयित हो जाते हैं।

धात्विक पदार्थों और उनके वातावरण के साथ रासायनिक अभिक्रिया के फलस्वरूप होने वाला उनका स्वाभाविक विनाश संक्षारण कहलाता है।

विश्व की अर्थव्यवस्था में विभिन्न वस्तुओं के रूप में प्रयुक्त किये गये धात्विक पदार्थों का कुल द्रव्यमान बहुत ही अधिक है। अतएव, यद्यपि संक्षारण की गति प्रायः

बहुत ही धीमी होती है, संक्षारण के कारणवश प्रतिवर्ष धातुओं का बहुत अधिक मात्रा में अप्राप्य रूप में विनाश हो जाता है। लगभग परिकलनों के अनुसार विश्व में संक्षारण के कारण धातुओं की कुल हानि 200 लाख टन है। लेकिन इससे भी अधिक हानि धातु के विनाश के साथ नहीं, अपितु संक्षारण के कारण वस्तुओं के विनाश हो जाने के साथ सम्बंधित हैं। मोटरगाड़ियों, रासायनिक उपकरणों और पोतों की मरम्मत या प्रतिस्थापन की लागत इन धातुओं के मूल्य से कहीं अधिक होती है। अंत में, संक्षारण के कारण होने वाला अप्रत्यक्ष रूप से विनाश भी काफी अधिक हानि पहुँचाता है। इनमें से कुछ निम्न है: तेल या गैस का संक्षारित पाईपों से रिसना, खाद्य पदार्थों का नष्ट हो जाना तथा कभी-कभी संक्षारण के कारण मानव के स्वास्थ्य एवं जीवन की हानि होती है। अतएव, संक्षारण से रक्षा करना राष्ट्रीय अर्थव्यवस्था की एक समस्या है। यही कारण है कि संक्षारण से रक्षा करने के लिये बहुत अधिक पैसा व्यय किया जाता है।

संक्षारण की सबसे महत्वपूर्ण स्थितियाँ हैं: गैसों का संक्षारण (गैसीय संक्षारण) और वैद्युत-अपघट्यों के विलयनों का संक्षारण (वैद्युत-रासायनिक संक्षारण)। गैसों का संक्षारण उच्च ताप पर होता है, जब धातु की सतह पर नमी का संघनन असम्भव हो जाता है। भट्टियों की परतों, अन्तर्दहन इंजन के भागों, गैस टरबाइनों के ब्लेडों आदि का संक्षारण गैस द्वारा हो जाता है। धातु की तापीय प्रक्रिया के समय भी धातु का गैसीय संक्षारण हो जाता है। गैसीय संक्षारण के फलस्वरूप धातु की सतह पर लवण सदृश यौगिक – ऑक्साइड, सल्फाइड इत्यादि – बनते हैं।

संक्षारण करने वाली गैसों के सम्पर्क में आने वाले उपकरणों के निर्माण में ऊष्मा-रोधी ऐलॉय प्रयुक्त किये जाते हैं। लोह तथा इस्पात को ऊष्मारोधी बनाने के लिये उनमें क्रोमियम, सिलीकेन और ऐल्युमिनियम डाला जाता है। इस कार्य के लिये निकैल या कोबाल्ट पर आधारित ऐलॉय भी प्रयुक्त किये जाते हैं। गैसीय संक्षारण से रक्षा करने के लिये वस्तु की सतह की गर्म अवस्था में रक्षी प्रकार्य वाले कुछ नियत धातुओं द्वारा संतृप्ति भी की जाती है। ये धातु हैं: एल्युमिनियम तथा क्रोमियम। इनके रक्षी प्रकार्य का कारण इनकी सतह पर बहुत महीन लेकिन दृढ़ ऑक्साइड परत का बनना है जिससे धातु और उसके प्रतिवेश के बीच अभिक्रिया स्थान नहीं लेती।

एल्युमिनियम को प्रयुक्त किये जाने पर इस विधि का नाम एल्युमिनीकरण तथा क्रोमियम को उपयुक्त किये जाने पर इस विधि का नाम ऊष्मक्रोमनन होता है।

जलीय विलयनों में सभी प्रकार के संक्षारण वैद्युत रासायनिक संक्षारण होते हैं। उदाहरणतया, जहाजों के अंतर्जलीय भागों, वाष्पक्वथित्रों तथा भूमिगत पाइप लाइनों का वैद्युत-रासायनिक संक्षारण होता है। नम वायु में धातु का संक्षारण भी वैद्युत-रासायनिक संक्षारण है। वैद्युत-रासायनिक संक्षारण के फलस्सरूप धातु का उपचयन

या तो अविलेय पदार्थ (जैसे, जंग) बनायेगा या आयनों के रूप में विलयन में धातु का रूपांतरण कर देगा।

जल में प्राय: ऑक्सीजन विद्यमान होती है जिसका अपघटन हो सकता है:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$$

इसके अतिरिक्त, जल में हाइड्रोजन आयन भी विद्यमान होते हैं जिनका अपघटन हो सकता है:

$$2H^+ + 2e^- = H_2$$

विलीन ऑक्सीजन और हाइड्रोजन आयन सर्वाधिक महत्वपूर्ण उपचायक है जो धातुओं का वैद्युत रासायनिक संक्षारण करते हैं।

आइये, देखें कि जल में विलीन ऑक्सीजन द्वारा किन धातुओं का उपचयन होता है तथा हाइड्रोजन आयनों द्वारा किन धातुओं का उपचयन होता है

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$$

इलैक्ट्रोडी प्रक्रिया के सदृश विभव हैं (दे·तालिका 21, भाग 1 पृ 338):

$$\varphi = 1.228 - 0.059\,pH$$

उदासीन माध्यम ($pH = 7$) में इसका मान निम्न होगा:

$$\varphi = 1.228 - 0.059 \times 7 \approx 0.8\,V$$

अतएव, जल या उदासीन जलीय विलयन में विद्यमान ऑक्सीजन उन धातुओं का उपचयन कर सकती है जिनका विभव 0.8 V से कम है; ये धातु वैद्युत गतिज श्रेणी में ऊपर से रजत तक स्थित हैं।

$$2H^+ + 2e^- = H_2$$

इलैक्ट्रोडी प्रक्रिया के सदृश विभव एक उदासीन माध्यम में लगभग 0.41 V (दे० भाग 1, पृ० 342) है। अत: जल या उदासीन जलीय विलयनों में विद्यमान हाइड्रोजन आयन केवल उन्हीं धातुओं का उपचयन कर सकते हैं जिनके विभव – 0.41 V से कम है; ये धातु वैद्युत गतिज श्रेणी में ऊपर से कैडमियम तक स्थित हैं: यह बात ध्यान में रखनी चाहिये कि कैडमियम तथा वैद्युत गतिज श्रेणी में इसके समीप स्थित सभी धातुओं की सतह पर एक रक्षी परत बन जाती है जो जल के साथ इनकी अभिक्रिया नहीं होने देती। अतएव, उदासीन माध्यम में हाइड्रोजन आयनों द्वारा उपचयित किये जा सकने वाले धातुओं की संख्या और भी कम है।

अत:, वह जल जिसमें ऑक्सीजन विलीन है संक्षारण के माध्यम के रूप में अधिक हानिकारक है, और, वह जल जिसमें ऑक्सीजन विद्यमान नहीं है तथा केवल हाइड्रोजन आयनों की मदद से धातुओं का उपचयन कर सकता है, कम हानिकारक है।

धात्विक पदार्थों के प्रयुक्त किये जाने के समय यह बात ध्यान में रखी जाती है कि उनके संक्षारण की गति कितनी अधिक है। धातु और उपचायकों की प्रकृति तथा अन्तिम की सान्द्रता के अतिरिक्त संक्षारण की गति धातु और संक्षारण माध्यम – वायुमंडल या विलयन – में विद्यमान विभिन्न अशुद्धियों द्वारा प्रभावित हो सकती है।

एक ऐसे धातु के संक्षारण में दो विभिन्न स्थितियाँ देखी जा सकती हैं जिसमें अन्य धातु की कुछ मात्रा सम्मिलित है; ये दो स्थितियाँ अशुद्धि की मात्रा पर निर्भर करती हैं।

जब बाह्य धातु की मात्रा बहुत कम होती है – ये अंतर्वेश वस्तुतः नियत विलयन में बाह्य धातु के विभव का परिमाण परिवर्तित नहीं करते। इस स्थिति में, यदि आधारी धातु की तुलना में अन्तर्वेश धातु पर उपचयन अर्ध-अभिक्रिया की अधिवोल्टता कम है, तो संक्षारण का त्वरण देखने में आयेगा।

हम यहाँ उदाहरण के रूप में जिंक के संक्षारण का उल्लेख कर सकते हैं, जिसमें हाइड्रोक्लोरिक या तनु सल्फ्युरिक अम्ल में लोह या ताम्र के नगण्य मात्रा में अधिमिश्रण स्थित है। जब जिंक में इनमें से किसी एक धातु की मात्रा एक प्रतिशत के सौवें भाग के बराबर होती है, तो उपर्युक्त अम्लों के साथ इसकी अभिक्रिया की गति परिशुद्ध किये गये जिंक की तुलना में सौ गुना अधिक होगी। इसका कारण यह है कि जिंक की तुलना में ताम्र और लोह पर हाइड्रोजन के उत्सर्जन की अधिवोल्टता कम है, जबकि

$$Zn + 2H^{+} = Zn^{2+} + H_2$$

अभिक्रिया का सीमाबद्ध चरण (दे० भाग 1, विभाग 61) एकदम हाइड्रोजन आयनों की अपचयन प्रक्रिया है।

जब बाह्य धातु की मात्रा काफी अधिक होती है – ऐसे अन्तर्वेशों के विभव आधारी धातु से भिन्न होते हैं। इस स्थिति में अंतर्वेशी धातु की उपचयन उर्ध-अभिक्रिया की अधिवोल्टता के परिमाण के अतिरिक्त, संक्षारण की गति आधारी धातु पर अंतर्वेशी धातु द्वारा ध्रुवण प्रक्रिया से प्रभावित हो सकती है (दे० भाग 1, विभाग 104)। यदि आधारी धातु की तुलना में अंतर्वेशी धातु का विभव अधिक होता है तो आधारी धातु का ऐनोडी ध्रुवण हो जाता है तथा संक्षारण की गति बढ़ जाती है। उदाहरणतया, लोह या ताम्र के अंतर्वेशों वाला ऐल्युमिनियम अत्यधिक परिशुद्ध ऐल्युमिनियम की तुलना में अधिक शीघ्रता से संक्षारित होता है।

धातु के संक्षारण की गति उस स्थिति में भी बढ़ जाती है जब इसमें अधात्विक अशुद्धियाँ होती हैं, जिनके विभव आधारी धातु की अपेक्षा उच्च होते हैं। जैसे, इस्पात में ऑक्साइडों या धातुमलों के अंतर्वेशों के कारण संक्षारण के प्रति इसकी रोधकता कम हो जाती है।

वातावरण में विद्यमान अशुद्धियाँ धातु की सतह में प्रवेश कर सकती है तथा सइ प्रकार उत्प्रेरकीय रूप से संक्षारण को प्रभावित कर सकती है – इसे त्वरित कर सकती है या इसमें अवरोध उत्पन्न कर सकती है। उदाहरणतया, अधिकांश लोह ऐलॉय समुद्री जल में अधिक शीघ्रता से संक्षारित होते हैं, जबकि जल में, जिसमें ऑक्सीजन की सांद्रता समान है, लेकिन कोई क्लोराइड नहीं है, इनके संक्षारण की गति कम है। इसका कारण यह तथ्य है कि क्लोराइड के आयन, जिनका लोह की सतह पर अधिशोषण हो गया है, इस पर रक्षी परत जमने नहीं देते हैं।

हमने भाग 1, पृ० 342 पर उल्लेख किया था कि कुछ धातु निश्चित अवस्था में निष्क्रिय हो जाते हैं – इनकी सतह पर किसी नियत धातु की आक्साइडों, या अधिशोषित ऑक्सीजन, या इनके लवणों की परतें जम जाती हैं। एसी परतों तथा उनकी संरचना की विद्यमानता इस धातु के संक्षारण की गति पर बहुत अधिक प्रभाव डालती है। अनेक स्थितियों में इन परतों का रक्षी प्रकार्य होता है जिससे धातु के संक्षारण की गति नगण्य रूप से कम होती है। वायुमंडल की वायु में क्रोमियम, निकैल, ऐल्युमिनियम तथा जिंक पर निष्क्रिय परतें जमती हैं।

प्राकृतिक जल का संक्षारण, विलयनों का संक्षारण, वायुमण्डलीय संक्षारण, भूमि का संक्षारण, अनियमित वातन का संक्षारण तथा सम्पर्क संक्षारण – वैद्युत रासायनिक संक्षारण की महत्वपूर्ण स्थितियाँ हैं।

वायुमंडलीय संक्षारण सामान्य ताप पर नम वायु का संक्षारण है। नम वायु में धातु की सतह पर जल की परत जम सकती है जिसमें अनेक गैसें, सर्वप्रथम ऑक्सीजन, हैं। वायुमंडलीय संक्षारण की गति अवस्थाओं पर निर्भर करती है। विशेष रूप से यह वायु की नमी तथा इसमें जल के साथ अम्ल बनाने वाली गैसों की मात्रा (CO_2, SO_2 द्वारा प्रभावित होता है। धातु की सतह की अवस्था का भी बहुत महत्व होता है: सतह का खुरदुरा होना, उस पर सूक्ष्म दरारें, छिद्र, रिक्त स्थान तथा अन्य निशान आदि के बनने से वायुमंडलीय संक्षारण की गति बहुत तेजी से बढ़ जाती है।

भूमि में संक्षारण* के कारण भूमिगत पाइपों, केबिल आवरणों तथा अन्य संरचनाओं का विनाश हो जाता है। इन स्थितियों में धातु भूमि की नमी के सम्पर्क में आता है, जिसमें वायु विलीन होती है। भूमि जल के संयोजन तथा भूमि की सरंचना और खनिज संयोजन के आधार पर इस प्रकार के संक्षारण की गति बहुत भिन्न-भिन्न हो सकती है।

अनियमित वातन में संक्षारण उस स्थिति में स्थान लेता है जब कोई एक घटक या संरचना अवयव विलयन में हो, लेकिन विलीन ऑक्सीजन की पहुँच इसके सभी भागों तक समान न हो। धातु के वे भाग जिन तक ऑक्सीजन की पहुँच न्यूनतम होती है, अत्यधिक संक्षारित हो जाते हैं तथा वे भाग जहाँ ऑक्सीजन की मात्रा

---

*इस प्रकार के संक्षारण को प्रायः त्रुटिपूर्णतः भूमि संक्षारण कहते हैं।

अधिक होती है, कम संक्षारित होते हैं। संक्षारण का इस प्रकार का अनियमित विस्तारण का निम्न कारण है :

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$$

ऑक्सीजन के अपचयन में हाइड्रोजन आयनों का पूर्णतः व्यय हो जाता है तथा, इस प्रकार विलयन अधिक क्षारीय हो जाता है।

क्षारीय विलयनों में धातु, विशेषकर लौह निष्क्रिय, अधिक शीघ्रता से बन जाते हैं। इसलिए, धातु के वे भाग जिनपर वातन होता है, निष्क्रिय बन जाते हैं और उन पर संक्षारण की गति कम हो जाती है। धातु के उन भागों में जिन पर वातन नहीं होता है निष्क्रिय नहीं बनते – यहाँ धातु की उपचयन प्रक्रिया स्थान है और इसके "आयन" विलयन में प्रवेश कर जाते हैं :

$$M = M^{z+} + ze^-$$

अतएव, धातु के अनियमित वातन में उपापचयन अभिक्रिया का आकाशीय पृथक्करण होता है : सतह के उस भाग पर जहाँ वातन अधिक होता है, ऑक्सीजन का अपचयन हो जाता है तथा, उस भाग पर जहाँ वातन कम होता है, धातु का उपचयन हो जाता है। उपचयन प्रक्रिया के स्थानीकरण के फलस्वरूप स्थानीय संक्षारण होता है – धातु के पृथक-पृथक भागों पर तीव्र विनाश हो जाता हैं। स्थानीय संक्षारण के फलस्वरूप धातु की सतह पर छिद्र प्रकट हो जाते हैं जो समय के साथ धातु के आर-पार हो जाते हैं। कभी-कभी धातु के सतह पर स्केल की विद्यमानता से छिद्रों का विकास अज्ञात रहता है। इस प्रकार का संक्षारण विशेष रूप से पोत्तों की परतों, औद्योगिक, रासायनिक उपकरणों और अनेक अन्य स्थितियों में बहुत संकटपूर्ण होता है।

संपर्क-संक्षारण उस अवस्था में स्थान लेता है, जब विभिन्न विभवों वाले दो धातु परस्पर जलीय माध्यम में या वायु से संघनित नमी की विद्यमानता में एक दूसरे सम्पर्क में आते हैं। ऊपर देखी गई अधिक अंतर्वेशों के स्थिति की भांति यहाँ भी धातुओं की पारस्परिक ध्रुवण-क्रिया स्थान लेती है : कम विभव वाले धातु का एनोडिक ध्रुवण हो जाता है और सम्पर्क के समीप के क्षेत्र में संक्षारण की गति एकदम बढ़ जाती है।

सम्पर्क संक्षारण को उदाहरणतः ऊष्मा-प्रदाय कारखानों में देखा जा सकता है जहाँ ताम्र-तापीय कुण्डलियाँ लौह-क्वथित्रों या पाइपों के साथ जुड़ी होती हैं। लौह का तीव्र संक्षारण संयुग्मों के स्थान पर होता है। सम्पर्क में आने वाले धातुओं के विभवों के बीच अनुपात न केवल धातुओं की प्रकृति पर निर्भर करता है, बल्कि जल में विलीन पदार्थों पर भी, तापमान पर भी और उन्य स्थितियों पर भी निर्भर करता है तथा वैद्युत गतिज श्रेणी शृंखला में धातुओं की पारस्परिक स्थिति के सदैव सदृश नहीं

होता है। उदाहरणतः, जब लौह और जिंक एक दूसरे के सम्पर्क में आते हैं, तो सामान्य तापमान पर अंतिम का तिव्र संक्षारण हो जाता है लेकिन गर्म जल में धातुओं की ध्रुवणता परिवर्तित हो जाती है तथा लौह का विलयन आरम्भ हो जाता है।

वैद्युत रासायनिक संक्षारण से रक्षा करने की अनेक प्रभावी विधियाँ हैं। इनमें से सर्वाधिक महत्वपूर्ण निम्न हैं:

1. रासायनिक रूप से स्थायी ऐलॉयों का उपयोग ;
2. धातु की सतह पर परतें चढ़ाकर रक्षा करना ;
3. संक्षारण माध्यम की प्रक्रियाँ करना ;
4. वैद्युत-रासायनिक विधियाँ।

रासायनिक रूप से स्थायी ऐलॉयों में सबसे अधिक प्रचलित जंग रोधी स्टील है जो अठारह प्रतिशत क्रोमियम और दस प्रतिशत निकैल से बना होता है।

धातुओं की रक्षा करने के लिए प्रयुक्त की जाने वाली परतें अधात्विक, धात्विक और रासायनिक प्रक्रियाओं के फलस्वरूप वन सकती है। धातुओं की सतह पर प्रयुक्त किए जाने वाले धातु विलेयक धातु होते हैं। हम पहले ही उल्लेख कर चुके हैं कि इन धातुओं में क्रोमियम, निकैल, जिंक, कैडमियम, ऐल्युमिनियम, टिन और कुछ अन्य धातु आते हैं। उच्च इलैक्ट्रोडी विभव वाले धातुओं – स्वर्ण, रजत – प्रायः कम प्रयुक्त किये जाते हैं। धात्विक परतें चढ़ाने की अनेक विधियाँ हैं; विद्युत-लेपन विधि (दे० भाग 1, विभाग 103) सर्वाधिक लाभकारी विधि है।

अधात्विक पर्तों में लैकर, वार्निश, पेन्ट, इनामेल, फिनोल-फार्मेल्डिहाइड तथा अन्य रेज़िन आते हैं। धात्विक संरचनाओं, घटकों, मशीनों तथा उपकरणों की हंक्षारण से दीर्घ रक्षा करने के लिए अनेक सतही-परिष्कारकों को अधिक प्रयुक्त किया जाता है। धातु की रासायनिक या वैद्युत-रासायनिक प्रक्रिया के फलस्वरूप बनने वाली परतें मुख्यतः रक्षी-ऑक्साइड या लवण परतें होती हैं। इसके उदाहरण हैं: ऐल्युमिनियम का उपचयन (इसकी सतह पर स्थायी ऑक्साइडी परतों का बनना) तथा इस्पात वस्तुओं का फास्फोरिकरण (फास्फोरस से बनी हुयी रक्षी परतों का निर्माण)।

वातावरण की प्रक्रिया की विधि उन स्थितियों के लिए उपयुक्त है जहाँ रक्षा की जाने वाली वस्तु को द्रव के एक निश्चित आयतन में रखा जाता है। इस विधि में उस विलयन में विलीन ऑक्सीजन निकाल ली जाती है, जिसमें वस्तु, जिसकी रक्षा करनी है, रखी जाती है (विवातन)। इस विलयन में वे पदार्थ प्रवेश कर दिये जाते हैं जो संक्षारण का रोध करते हैं, यानि, अवरोधक। धातु और विलयन की प्रकृति के आधार पर विभिन्न प्रकार के अवरोधक प्रयुक्त किये जाते हैं: सोडियम नाइट्राइट, पोटेशियम क्रोमेट, पोटेशियम डाइक्रोमेट, सोडियम फास्फेट, कुछ उच्च आणविक कार्बनिक यौगिक और अन्य। इन पदार्थों के रक्षा का कारण यह तथ्य है कि धातुओं की सतह द्वारा इनके अणुओं या आयनों का अभिशोषण हो जाता है और

ग उत्प्रेरण के कारण से संक्षारण की गति धीमी कर देते हैं, जबकि इनमें से कुछ उदाहरणतः (क्रोमेट तथा डाइक्रोमेट) धातु को निष्क्रिय अवस्था में रूपांतरित कर देते हैं।

धातु रक्षा की वैद्युत-रासायनिक विधि में कैथोडी रक्षा और रक्षक विधि आती है। कैथोडी रक्षा में वस्तु का रक्षा किये जाने वाला भाग वैद्युत ऊर्जा के स्रोत के ऋणात्मक ध्रुव के साथ जोड़ दिया जाता है और इस प्रकार यह कैथोड बन जाता है। ऐनोड के रूप में लौह के कण प्रयुक्त किए जाते हैं। परिपथ में पर्याप्त धारा आने पर रक्षा किये जाने वाले पदार्थ पर उपचायक का अपचयन हो जाता है, जबकि ऐनोड के पदार्थ का उपचयन हो जाता है।

रक्षक विधि में रक्षा किये जाने वाले धातु के साथ एक अधिक सक्रिय धातु – रक्षक – से बनी एक बड़ी प्लेट को जोड़ दिया जाता है। इस्पात वस्तुओं के रक्षक के रूप में प्रायः जिंक या मैग्नीशियम पर आधारित ऐलॉय प्रयुक्त किया जाता है। धातुओं के बीच एक सुसंपर्क बनने पर रक्षा किये जाने वाला धातु (लौह) तथा रक्षक धातु (जैसे जिंक) एक दूसरे पर ध्रुवण प्रक्रिया करते हैं। वैद्युत-गतिज शृंखला में इन धातुओं की पारस्परिक स्थिति के अनुसार लौह का कैथोडी ध्रुवण हो जाता है तथा Zn का ऐनोडी ध्रुवण हो जाता है। इसके फलस्वरूप जल में विद्यमान उपचायक का लौह पर अपचयन हो जाता है (प्रायः विलीन ऑक्सीजन का) जबकि जिंक का उपचयन हो जाता है।

रक्षक तथा कैथोडी रक्षा विधि दोनों ही ऐसे माध्यम में प्रयुक्त की जा सकती हैं जो विद्युत धारा के सुचालक हैं। जैसे, समुद्री जल में। विशेष रूप से रक्षकों का उपयोग समुद्री जहाजों के अंतर्जलीय भागों की रक्षा करने के लिये किया जाता है। यह एकदम स्पष्ट है कि सभी जहाजों के पेटा के संक्षारण के कारण होने वाली हानि तथा इससे सम्बन्धित इसकी मरम्मत के लिये आवश्यक समय की हानि रक्षकों के मूल्य से कहीं अधिक है।

अध्याय VII

आवर्ती सारणी का प्रथम ग्रुप

क्षारीय धातु

प्रथम ग्रुप के मुख्य उपग्रुप की धातु – लीथियम, सोडियम, पोटैशियम, रूबिडियम, सिज़ीयम और फ्रान्सियम – क्षारीय धातु कहलाती है। यह नाम इस तथ्य पर आधारित है कि इस ग्रुप के दो मुख्य प्रतिनिधियों – सोडियम तथा पोटैशियम – के हाइड्रोआक्साइड को काफ़ी समय से क्षारो के नाम से जाना जाता रहा है। सन् 1807 में एच० डेवी ने सर्वप्रथम गलित अवस्था में वैद्युत-अपघटन द्वारा इन क्षारों से स्वतंत्र सोडियम तथा पोटैशियम प्राप्त किया (तालिका 8)।

क्षारीय धातुओं के परमाणुओं की संयोजी इलेक्ट्रॉनी स्तर में एक इलेक्ट्रॉन होता है। संयोजी स्तर के पूर्व इलेक्ट्रॉनी स्तर में लीथियम परमाणु में दो इलेक्ट्रॉन होते हैं तथा शेष अन्य क्षारीय धातुओं के परमाणुओं के संयोजी स्तर में आठ इलेक्ट्रॉन होते हैं। इन तत्वों के परमाणु, जिनमें संयोजी इलेक्ट्रॉनी स्तर में केवल एक इलेक्ट्रान होता है तथा वह भी नाभिक से काफ़ी अधिक दूरी पर स्थित होता है, परमाणु शीघ्रतापूर्वक इस इलेक्ट्रॉन को निष्कासित कर देते हैं, अर्थात्, इनकी आयनिक ऊर्जा काफ़ी निम्न होती है। (दे० तालिका 8)। प्राप्त होने वाले एकक आवेशित धनात्मक आयन स्थायी इलेक्ट्रॉनी आकृति रखते हैं जो आदर्श गैस के सदृश होते हैं (लीथियम आयन की आकृति हीलियम परमाणु की भाँति होती है ; सोडियम आयन की आकृति निऑन परमाणु की भाँति होती है, आदि)। संयोजी इलेक्ट्रॉनों को शीघ्रता से निष्कासित कर देना, इन तत्वों की सर्वाधिक विशिष्ट संयोजकता इलेक्ट्रॉनों को शीघ्रता से निष्कासित कर देना इन तत्वों को धातुओं के सर्वाधिक विशिष्ट प्रतिनिधि बना देते हैं : क्षारीय धातुओं में विशेष रूप से धात्विक गुण प्रत्यक्ष होते हैं। लीथियम को छोड़कर सभी क्षारीय धातुओं के परमाणुओं में संयोजी इलेक्ट्रॉन का स्तर तथा इससे पूर्व इलेक्ट्रॉनी स्तरों की समान संरचना तत्वों के गुणों में समानता का कारण हैं। एक उपग्रुप से दूसरे उपग्रुप में नीचे की ओर आते हुए नाभिक के आवेश में तथा परमाणुओं में इलेक्ट्रॉन की कुल संख्या में वृद्धि होना तत्वों के गुणों में कुछ विभेदों का कारण

तालिका 8

क्षारीय धातुओं के कुछ चुने हुए गुण

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
परमाणु के संयोजकता इलेक्ट्रानी स्तर की आकृति	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$	$7s^1$
परमाण्वीय अर्धव्यास, ना० मी०	0.155	0.189	0.236	0.248	0.268	0.280
आयनन ऊर्जा $E \longrightarrow E^+$, eV	5.39	5.14	4.34	4.18	3.89	
E^+ आयन का अर्ध-व्यास, ना० मी०	0.068	0.098	0.133	0.149	0.165	0.178
25° सें० पर धातु के कणीकरण की मानक ऐन्थैल्पी, KJ प्रति मोल परमाणु	150.8	91.7	90.3	82.0	78.1	...
घनत्व, ग्रा०/सें० मी०^3	0.53	0.97	0.86	1.53	1.90	2.1 – 2.4
गलनांक, °सें०	179	97.8	63.55	38.8	28.5	लगभग 20
क्वथनांक, °सें०	1350	883	776	705	690	620
प्रक्रिया का मानक इलैक्ट्रोडी विभव $E^+ + e^- = E$, V	– 3.045	– 2.714	– 2.924	– 2.925	– 2.923	

है। अन्य ग्रुपों की भांति ये विभेद मुख्यतः संयोजकता इलेक्ट्रॉनों को निष्कासित करने की शीघ्रता की डिग्री में वृद्धि के कारण होते हैं।

83. **क्षारीय धातु. उत्पत्ति, प्राप्ति तथा गुण.** उपचयित हो जाने के इनके गुण के कारण क्षारीय धातु प्रकृति में बहुधा यौगिकों के रूप में मिलते हैं, सोडियम और पोटैशियम की गणना काफी अधिक विस्तृत तत्त्वों में की जाती है: इनमें से प्रत्येक की मात्रा, भू-पर्पटी में, लगभग दो प्रतिशत है (द्रव्यमान) दोनों ही धातु सिलिकेट प्रकार के अनेक खनिजों तथा शैलों में मिलते हैं। सोडियम क्लोराइड समुद्री जल में

मिलती है, तथा विश्व के अनेक भागों में शैल-लवण के विशाल निक्षेपों में पाई जाती है। कभी-कभी उन निक्षेपों की ऊपरी सतह में पोटैशियम की बहुत अधिक मात्रा पाई जाती है, जो मुख्यत: क्लोराइड या सोडियम व मैग्नीशियम के द्वि-लवणों के रूप में होते हैं। लेकिन पोटैशियम लवणों की बहुत बड़ी मात्रा जिसका व्यापारिक महत्व हो, बहुत ही कम मिलती है। इनमें से महत्वपूर्ण सोवियत संघ में सोलीकाम्पस निक्षेप, जर्मन गणतान्त्रिक राज्य में स्ट्रासकोर्ड निक्षेप तथा फ्रान्स में एलसेस निक्षेप हैं, सोडियम नाइट्रेट चिली देश में पाया जाता है। अनेक झीलों के जल में सोडा होता है। अन्त में, सोडियम सल्फेट की विशाल-मात्रा कैस्पियन समुद्र में काराबोगास गोल खाड़ी में पाई जाती है जहाँ शीत-ऋतु में यह एक मोटी परत के रूप में समुद्र के तल पर बैठ जाती है।

सोडियम और पोटैशियम की अपेक्षा लिथियम, रूबिडियम तथा सिज़ियम बहुत कम पाए जाते हैं। अन्य धातुओं की तुलना में प्राय: लिथियम कम पाया जाता है लेकिन इसके खनिज बहुत की कम बड़े विशाल निक्षेप बनाते हैं। रूबिडियम तथा सिजियम की बहुत कम मात्रा कुछ खनिजों में मिलती हैं।

सभी ज्ञात फ्रांसियम समस्थानिक रेडियोऐक्टिव होते हैं तथा शीघ्रता से इनका क्षय हो जाता है। इनमें से सबसे पहले प्राप्त होने वाला समस्थानिक फ्रांसियम ^{223}Fr था; इसकी विद्यमानता की खोज फ्रांसिसी शोधकर्त्ता मार्गरिट पेरे ने 1939 में की थी। यह इक्टेनियम के क्षय के फलस्वरूप बनता है तथा प्रकृति में नगण्य रूप से पाया जाता है। वर्तमान समय नें फ्रांसियम की बहुत कम मात्रा कृत्रिम रूप से बनाई जाती है।

सोडियम तथा लीथियम का उत्पादन इनके यौगिकों के गालकों के विद्युत-अपघटन से किया जाता है; कैलसियम का उत्पादन सोडियम के साथ पोटाशियम हाइड्रोक्साइड अथवा पोटैशियम क्लोराइड के गालकों के अपचयन से किया जाता है, तथा रूबिडियम और सीजियम का उत्पादन कैलशियम के साथ इनके क्लोराइडों के अपचयन द्वारा किया जाता है।

सभी क्षारीय धातुओं का क्रिस्टलीकरण घन पिण्ड केन्द्रित जालिका में होता है। उनमें धात्विक द्युति होती है जिसे धातु की नई काट पर देखा जा सकता है। वायु में धातु की द्युतिमान सतह एकदम अस्पष्ट हो जाती है क्योंकि इसका अपचयन हो जाता है।

क्षारीय धातुओं के लिए निम्न गुण विशिष्ट हैं: नगण्य कठोरता, निम्न घनत्व, तथा निम्न क्वथनांक तथा गलनांक। लीथियम का निम्नतम घनत्व होता है तथा फ्रांसियम का निम्नतम गलनांक होता है (देखिए तालिका 8)।

तालिका आठ में दिए गए आँकड़ों से स्पष्ट है कि अधिकांश स्थितियों में क्षारीय धातुओं के गुण नियमित रूप से लीथियम से सीजियम में परिवर्तित होते हैं, इस निय-

मितता का कारण उपग्रुप में नीचे की ओर जाने के साथ-साथ द्रव्यमान तथा परमाणु के अर्द्धव्यास में वृद्धि है, द्रव्यमान में वृद्धि हो जाने के कारण परमाणु के बीच आकर्षण बल क्षीण हो जाते हैं, जिसके कारण गलनांक और क्वथनांक गिर जाते हैं और धातुओं के परमाण्वीकरण की ऊर्जा भी कम हो जाती है, तथा लीथियम से सीज़ियम की ओर जाने में परमाणु की आयनन ऊर्जा भी कम हो जाती है।

लीथियम – सीजियम श्रेणी के क्षारीय धातुओं के मानक इलेक्ट्रोडी विभव इतनी नियमितता के साथ परिवर्तित नहीं होते हैं। इसका कारण है उपग्रुप के एक तत्त्व से दूसरे तत्त्व पर आने में विभिन्न अवयव अनेक प्रकार से परिवर्तित होते हैं जिनके साथ इलेक्ट्रोडी विभवों के मान संबंधित रहते हैं।

क्षारीय धातु रासायनिक रूप से सर्वाधिक सक्रिय तत्त्वों में गिने जाते हैं; सर्वप्रथम इसका कारण उनके परमाणुओं की आयनन ऊर्जा के निम्न मान हैं – संयोजकता इलेक्ट्रॉनों को निष्कासित कर देने की शीघ्रता। लीथियम से सीज़ियम की ओर आने में आयनन ऊर्जा कम होती जाती है (देखिए तालिका 8)। स्पष्ट है कि इसी प्रकार रासायनिक सक्रियता बढ़ती जाती है।

सभी क्षारीय धातु ऑक्सीजन के साथ तीव्रता से योग करते हैं। रूबीडियम और सीज़ियम वायु के साथ स्वतः ज्वलित हो जाते हैं। लीथियम, Na और सोडियम हल्का सा गर्म किए जाने पर ज्वलित हो जाते हैं। यहाँ यह विशिष्ट बात है कि केवल लीथियम ही ज्वलित होकर सामान्य ऑक्साइड Li_2O बनाता है। अन्य क्षारीय धातुओं पर ऑक्साइड यौगिकों में रूपान्तरित हो जाते हैं: KO_2, RbO_2, Na_2O_2 तथा CsO_2।

क्षारीय धातु हेलोजन के साथ इतनी ही तीव्रता से अभिक्रिया करते हैं जितनी कि ऑक्सीजन के साथ। विशेष रूप से क्लोराइड और फ्लोराइड के साथ। क्षारीय धातु वैद्युत-गतिज श्रेणी में हाइड्रोजन से काफी आगे हैं, तथा इसे पानी से विस्थापित करके प्रबल क्षारक बनाते हैं, उदाहरणतः

$$2K + 2HOH \longrightarrow 2KOH + H_2 \uparrow$$

क्योंकि क्षारीय धातु रासायनिक अभिक्रियाओं में संयोजकता इलेक्ट्रॉन काफ़ी शीघ्रता से निष्कासित कर देते हैं, इसीलिए ये सर्वाधिक प्रबल अपचायक हैं। इनका अपचायक बल इतना अधिक है कि ये हाइड्रोजन परमाणुओं का ही अपचयन कर देते हैं तथा उन्हें ऋणात्मक रूप से आवेशित आयनों H^- में रूपान्तरित कर देते हैं। उदाहरणतः, हाइड्रोजन के प्रवाह में क्षारीय धातुओं को गर्म करने पर, इनके हाइड्राइड प्राप्त होते हैं, जैसे :

$$2Na + H_2 \longrightarrow 2NaH$$

क्षारीय धातुओं के हाइड्राइडों की आयनीय संरचना होती है: धातु धनायन होता है, तथा हाइड्रोजन ऋणायन।

क्षारीय धातुओं के अधिकांश लवण जल में भली प्रकार विलीन हो जाते हैं। निम्न लवणों में विलेयता कम होती है : LiF, Li_2CO_3, Li_3PO_4, $Na[Sb(OH)_6]$, $KClO_4$, $K_2[PtCl_6]$, $Rb_2[PtCl_6]$, $RbClO_4$ तथा $CsClO_4$ ।

यदि हम गैस बर्नर की ज्वाला में क्षारीय धातुओं के लवणों को ले जाएं तो लवण का वियोजन हो जाएगा तथा उत्सर्जित धातु की वाष्प नियत धातु के लिए विशिष्ट वर्ण ज्वाला का रंग दे देगी। लीथियम ज्वाला को किरमिजी बना देता है, सोडियम—पीत तथा पोटैशियम—बैंगनी। किसी नमूने में इन तत्त्वों की विद्यमानता ज्ञात करने की यही विधि है।

क्षारीय धातु तथा इनके यौगिकों का इंजीनियरी में काफी प्रयोग किया जाता है। लीथियम नाभिकीय ऊर्जा इंजीनियरी में प्रयुक्त किया जाता है। विशेष रूप से, समस्थानिक ^6Li ट्राइटियम के उत्पादन का औद्योगिक स्रोत है तथा समस्थानिक ^7Li यूरेनियम रिएक्टर में ऊष्मा-वाहक के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। चूँकि लीथियम सरलता से ऑक्सीजन, हाइड्रोजन, नाइट्रोजन और सल्फर के साथ युग्मित हो जाता है, तो इसे धात्विकी में धातुओं और ऐलॉयों से इन तत्त्वों की मात्रा अलग करने में प्रयुक्त किया जाता है। LiF और LiCl हैलाइडों को पृथक करने के लिए गालकों में मिला दिया जाता है जिन्हें धातुओं के प्रगलन तथा मैग्नीशियम और ऐल्यूमीनियम के वेल्डिंग में प्रयुक्त किया जाता है। लीथियम तथा इसके यौगिकों को राकेट के ईंधन के रूप में भी प्रयुक्त किया जाता है। लीथियम यौगिकों के स्नेहकों के गुण $-60°$ सें० से $+150°$ सें० तक अपरिवर्तित रहते हैं। क्षारीय बैटरी के विद्युत अपघटित्रों के संयोजन में लीथियम हाइड्रॉक्साइड होती है (देखिए विभाग 130), जिसके कारण बैटरी की कार्य-अवधी दो या तीन गुणा अधिक हो जाती है। लीथियम का उपयोग मृत्तिका, काँच तथा रासायनिक उद्योग की अन्य शाखाओं में भी किया जाता है। सामान्यतः जहाँ तक आधुनिक इंजीनियरी में इसका महत्व है, यह धातु विरल तत्त्वों में सर्वाधिक महत्वपूर्ण है।

सीज़ियम तथा रूबिडियम का उपयोग प्रकाश विद्युत सेलों के उत्पादन में किया जाता है। यह यन्त्र जो, उत्सर्जी ऊर्जा को वैद्युत-धारा की ऊर्जा में रूपांतरित कर देते हैं; तथा प्रकाश-विद्युत पर आधारित होते हैं (देखिए भाग 1, विभाग 23)। सोड़ियम तथा रूबीडियम परमाणुओं की उस विशेषता को प्रयुक्त करते हैं जिसके कारण इन धातुओं पर उत्सर्जी ऊर्जा की प्रक्रिया के फलस्वरूप संयोजकता इलेक्ट्रॉन निष्कासित हो जाते हैं।

सोडियम, पोटैशियम तथा उनके यौगिकों का अत्यधिक व्यवहारिक महत्व है।

84. सोडियम (Natrium). धात्विक सोडियम गलित सोडियम क्लोराइड, जिसमें गलनांक को नीचे गिराने के लिए कैल्मियम क्लोराइड डाल दिया जाता है, के वैद्युत अपघटन द्वारा प्राप्त किया जाता है। गलित अवस्था में सोडियम तथा कैल्सियम

क्लोराइड असीमित रूप से मिश्रित हो जाते हैं, ठोस अवस्था में ये एक दूसरे में अविलेय हैं अतएव एक सरल प्रावस्था आरेख जिसका गलन क्रांतिक चित्र 43 में दिखाए गए गलन क्रांतिक की भाँति होता है (पृष्ठ 249)। $NaCl - CaCl_2$ विन्यास के सदृश है। सोडियम और कैल्मियम क्लोराइड का गलन क्रांतिक मिश्रण 505° सें० ताप पर गलित होता है, जो NaCl के गलनांक से लगभग 300° सें० कम है।

सोडियम रजत जैसा धातु है। यह इतना मृदु होता है कि इसे चाकू से आसानी से काटा जा सकता है। क्योंकि यह वायु में शीघ्रता से उपचयित हो जाता है इसीलिए इसे मिट्टी के तेल के अंदर रखा जाता है।

सोडियम के उपयोग के सर्वाधिक महत्वपूर्ण क्षेत्र हैं – परमाण्वीय ऊर्जा इंजीनियरी –, धात्विकी तथा कार्बनिक संश्लेषण परमाण्वीय ऊर्जा इंजीनियरी में सोडियम तथा इसके ऐलॉय पोटेशियम के साथ द्रवित धात्विक ऊष्मा-वाहक के रूप में प्रयुक्त किए जाते हैं। सोडियम और पोटैशियम का ऐलॉय जिसमें पोटैशियम की मात्रा 77.2% (द्रव्यमान) है तापमान के विस्तृत क्षेत्र में द्रवित अवस्था में बना रहता है (इसका गलनांक – 12.8° सें० है), का उच्च ऊष्मा स्थानान्तरण गुणांक होता है तथा यह अधिकांश संरचनात्मक पदार्थों के साथ सामान्य या उच्चताप पर अभिक्रिया नहीं करता है। धात्विकी में सोडियम तापीयविधी को संयुक्त करते अनेक उच्च तापसह धातु बनाये जाते हैं तथा KOH का सोडियम के साथ अपघटन करके पोटैशियम पुनः प्राप्त कर लिया जाता है। लेड ऐलॉय को अधिक प्रबल बनाने के लिए सोडियम प्रयुक्त किया जाता है। कार्बनिक संश्लेषण उद्योग में सोडियम को अनेक पदार्थों के उत्पादन में प्रयुक्त किया जाता है। कुछ निश्चित कार्बनिक बहुलकों के उत्पादन में उत्प्रेरक के रूप में भी इन्हें प्रयुक्त किया जाता है। पारद के साथ सोडियम एक ठोस ऐलॉय – सोडियम सम्मिश्रण बनाता है। अन्तिम को कभी-कभी मृदु अपचायक के रूप में शुद्ध सोडियम के स्थान पर प्रयुक्त किया जाता है। ऑक्सीजन के साथ सोडियम के सर्वाधिक महत्वपूर्ण यौगिक इसकी ऑक्साइड Na_2O तथा परऑक्साइड Na_2O_2 है।

Na_2O को प्राप्त करने के लिए ऑक्सीजन की पर्याप्त मात्रा को 180° सें० से कम ताप तक गर्म किया जाता है तथा इसके ऊपर से सोडियम गुजारी जाती है या धात्विक सोडियम के साथ Na_2O_2 को गर्म किया जाता है।

$$Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O$$

Na_2O जल के साथ तीव्रता से अभिक्रिया करके NaOH बनाता है तथा ऊष्मा का विशाल मात्रा में उत्सर्जन होता है:

$$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$$

वायु में या ऑक्सीजन में सोडियम प्रज्वलित होने पर Na_2O_2 बनाती है। औद्योगिक अवस्था में Na_2O_2 का उत्पादन CO_2 रहित वायु में गलित सोडियम को गर्म करके

किया जाता है प्राप्त होने वाले उत्पाद का रंग हल्का पीला होता है क्योंकि इसमें NaO_2 यौगिक, जिसे सोडियम सुपर ऑक्साइड कहते हैं, का अभिमिश्रण होता है।

Na_2O_2 एक प्रबल उपचायक है, अनेक कार्बनिक पदार्थ इसके सम्पर्क में ज्वलित हो उठते हैं।

जब Na_2O_2 को ध्यानपूर्वक जल में विलीन किया जाता है तो एक विलयन प्राप्त होता है जिसमें NaOH तथा H_2O_2 होते हैं, जल के साथ Na_2O_2 की अभिक्रिया एक लवण का जलापघटन है जो एक क्षीण अम्ल – H_2O_2 – और प्रवल क्षारक – NaOH द्वारा बनता है:

$$Na_2O_2 + 2H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + 2NaOH$$

या

$$O_2^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + 2OH^-$$

यदि प्राप्त किए जाने वाले विलयन को गर्म किया जाये तो इससे ऑक्सीजन उत्सर्जित होती है क्योंकि H_2O_2 का वियोजन हो जाता है।

तनु अम्लों के साथ अभिक्रिया के फलस्वरूप भी H_2O_2 प्राप्त होता है। उदाहरणत:

$$Na_2O_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + Na_2SO_4$$

या

$$O_2^{2-} + 2H^+ = H_2O_2$$

कपड़ों, ऊन, रेशम आदि का विरंजन करने के लिए Na_2O_2 प्रयोग की जाती है Na_2O_2 और CO_2 के बीच अभिक्रिया का वहुत अधिक महत्व है।

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 \longrightarrow 2Na_2CO_3 + O_2$$

पृथक्कृत इमारतों में वायु के पुनर्जनन के लिए Na_2O_2 के उपयोग भी यह अभिक्रिया रेखांकित करती है।

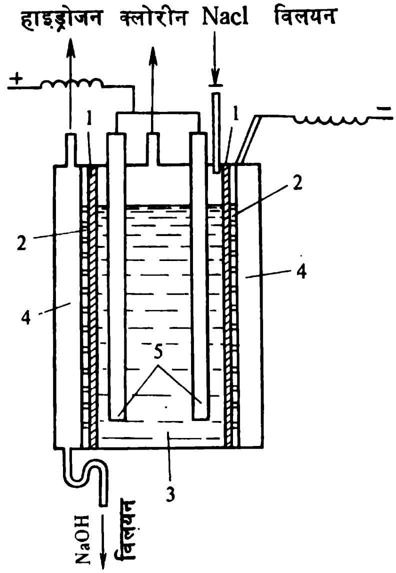
सोडियम हाइड्रॉक्साइड NaOH ठोस श्वेत क्रिस्टल बनाती है जिनका गलनांक 320° सें० होता है तथा ये अत्यधिक आर्द्रता-ग्राही होते हैं। क्योंकि इसका संक्षारण प्रभाव कपड़ा, चमड़ा, कागज तथा अन्य कार्बनिक पदार्थों पर बहुत तीव्र होता है; इसीलिए इसे दाहक सोडा भी कहते हैं। NaOH जल में विलीन होकर बहुत अधिक मात्रा में ऊष्मा का उत्सर्जन करती है क्योंकि अनेक हाइड्रेट और हाइड्राइड बनते हैं। सोडियम हाइड्रॉक्साइड को भली प्रकार बंद पात्रों में रखना अति-आवश्यक है: क्योंकि यह वायु से CO_2 को सरलता से अधिशोषित कर लेती है और सोडियम कार्वोनेट में रूपांतरित हो जाती है।

NaOH के उत्पादन की मुख्य विधि जलीय सोडियम क्लोराइड विलयन का वैद्युत अपघटन है जिसके दौरान कैथोड पर हाइड्रोजन आयनों का विसर्जन हो जाता है इसी के साथ-साथ, कैथोड के समीप सोडियम आयन तथा हाइड्रॉक्साइड आयन एकत्रित

आ जाते हैं अर्थात् NaOH प्राप्त होती है। क्लोरीन का उत्सर्जन ऐनोड पर होता है। यह बहुत आवश्यक है कि वैद्युत अपघटन के उत्पादों को परस्पर मिश्रित नहीं होने दिया जाए क्योंकि सोडियम हाइड्रॉक्साइड क्लोरीन के साथ बहुत शीघ्रता से अभिक्रिया करती है जिसके फलस्वरूप सोडियम क्लोराइड व सोडियम हाइपोक्लोराइड प्राप्त होते हैं:

$$2NaOH + Cl_2 = NaCl + NaClO + H_2O$$

Na_2O_2 विलयन में क्लोरीन के प्रवेश को रोकने के लिए प्रायः डायाफ्रग्म विधि प्रयोग की जाती है: ऐनोड तथा कैथोड अवकाशों के बीच एक विभाजन खड़ा कर दिया जाता है जो ऐस्बेस्टॉस या अन्य सरन्ध्र पदार्थ से बना होता है इस विधि द्वारा NaOH के उत्पादन में प्रयोग किया जाने वाला विद्युत अपघटित्रों में (चित्र 50) उर्ध्वाधर डायाफ्राग्म जो इस्पात के सरन्ध्र कैथोड के साथ भली प्रकार चिपकाया गया है, ऐनोड अवकाश 3 को कैथोड अवकाश 4 से पृथक करता है और इस प्रकार विद्युत-अपघटन उत्पादों को मिश्रित होने से रोकता है। ग्रैफाइट छड़ें (चित्र 5) यहाँ ऐनोड है। वैद्युत अपघटन का सोडियम क्लोराइड विलयन लगातार ऐनोड अवकाश में डाला जाता है, तथा सोडियम क्लोराइड और सोडियम हाइड्रॉक्साइड के मिश्रण का विलयन कैथोड अवकाश से लगातार प्रवाहित होता रहता है। इसके वाष्पण के फलस्वरूप सोडियम क्लोराइड क्रिस्टलित हो जाता है तथा हाइड्रॉक्साइड का लगभग परिशुद्ध विलयन बन जाता है अन्तिम को NaCl से पृथक कर लिया जाता है और जल की सभी शेष मात्रा कम करने के लिए वाष्पित किया जाता है, प्राप्त होने वाले NaOH को गलित कर लिया जाता है तथा सांचों में ढाल लिया जाता है। इस विधि द्वारा प्राप्त NaOH के उपोत्पाद क्लोरीन और हाइड्रोजन हैं।



चित्र 50. उर्ध्वाधर डायाफ्राम वाला वैद्युतअपघटित्र।

1 – डायाफ्राम; 2 – कैथोड; 3 – ऐनोड आकाश; 4 – कैथोड अकाश; 5 – ऐनोड।

यदि कैथोड के रूप में धात्विक पारद का प्रयोग किया जाय तो NaCl विलयन का वैद्युत-अपघटन कुछ भिन्न होगा (चित्र 50) पारद पर हाइड्रोजन उत्सर्जन की अधिवोल्टता बहुत अधिक होती है अतएव कैथोड पर H_2 आयनों के स्थान पर सोडियम

ग्रायनों का विसर्जन होगा। उत्सर्जित सोडियम पारद में विलीन होकर सोडियम ग्रमलगम बनाएगी। ग्रन्तिम गर्म जल के साथ वियोजित हो जाता है तथा उसके उत्पाद के रूप में NaOH, हाइड्रोजन तथा पारद प्राप्त होते हैं; इस प्रकार, कैथोड के रूप में पारद को प्रयोग करके, परिशुद्ध NaOH प्राप्त किया जा सकता है जिसमें सोडियन क्लोराइड का कोई ग्रभिमिश्रण नहीं होता। कभी-कभी NaOH प्राप्त करने की एक प्राचीन विधि ग्रपनाई जाती है जिसमें बुझे चूने के साथ सोडा विलयन का क्वथन किया जाता है:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 \downarrow + 2NaOH$$

ग्रभिक्रिया के समाप्त होने पर विलयन को कैल्सियम कार्बोनेट ग्रवक्षेप से निकाल लिया जाता है तथा जल के वाष्पण के पश्चात प्राप्त होने वाले सोडियम हाइड्रोग्रॉक्साइड का गलन कर लिया जाता है।

ग्राधारभूत रासायनिक उद्योग के सर्वाधिक महत्वपूर्ण उत्पादों में से एक उत्पाद सोडियम हाइड्राक्साइड है। पैट्रोलियम परिष्करण के उत्पादों को परिशुद्ध करने के लिये इसका उपयोग विशाल मात्राग्रों में किया जाता है। सोडियम हाइड्राक्साइड का विस्तृत उपयोग साबुन, कागज़, कपड़ा तथा उद्योग की ग्रन्य शाखाग्रों में किया जाता है तथा कृत्रिम रेशों के उत्पादन में भी इसे प्रयुक्त किया जाता है।

केवल सोवियत संघ में ही सन् 1977 में NaOH का कुल उत्पादन 27 लाख टन था।

सोडियम सभी ज्ञात ग्रम्लों के साथ लवण बनाता है। इनमें सबसे महत्वपूर्ण ग्रम्लों का वर्णन उनके सदृश ग्रम्लों के गुणों के ग्रध्ययन के समय किया गया था। ग्रनेक सोडियम लवण क्रिस्टलीय हाइड्रेट बनाते हैं जिनमें क्रिस्टलीकरण के जल की मात्रा काफी ग्रधिक होती है (जैसे, $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$, $Na_2SO_3 \cdot 10\,H_2O$ एवं $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$)।

मानव शरीर में सोडियम इसके विलेय लवणों के रूप में, मुख्यतः क्लोराइड, फास्फेट ग्रौर हाइड्रोजन कार्बोनेट, बाहरी कोशिकीय द्रवों—रूधिर प्लाज़्मा, लसीका व पाचन रसों—में विद्यमान होता है। सोडियम क्लोराइड की मदद से रूधिर प्लाज़्मा का परासरणी दाब निश्चित स्तर पर रखा जाता है।

85. पोटैशियम (Kalium. इसके स्वरूप तथा भौतिक व रासायनिक गुणों के ग्राधार पर पोटैशियम सोडियम की भाँति होता है, लेकिन इससे ग्रधिक सक्रिय होता है। सोडियम की भाँति यह रजत वर्ण का होता है, वायु में शीघ्रता से उपचयित हो जाता है तथा जल के साथ तीव्रता से ग्रभिक्रिया करके हाइड्रोजन उत्सर्जित करता है।

सोडियम हाइड्राक्साइड की भाँति पोटैशियम हाइड्रोग्रॉक्साइड या दाहक पोटाश (KOH) पोटैशियम क्लोराइड के विलयन के वैद्युत ग्रपघटन से प्राप्त किया जाता

है। हालांकि इसकी प्रक्रिया सोडियम क्लोराइड की प्रक्रिया की भाँति होती है, फिर भी इसका उपयोग बहुत कम किया जाता है, क्योंकि यह अधिक मूल्यवान है।

पोटैशियम लवण सोडियम लवणों के बहुत समीप है, लेकिन ये विलयनों के क्रिस्टलीकरण के जल के बिना ही पृथक हो जाते हैं।

पोटैशियम की गिनती उन तत्वों में होती है जो बड़ी मात्रा में पौधों की वृद्धि और विकास के लिये आवश्यक हैं। हालांकि भूमि में पोटैशियम लवणों की काफ़ी अधिक मात्रा विद्यमान है, फिर भी ये कुछ निश्चित पौधों द्वारा प्रयुक्त कर लिये जाते हैं। सन, हेम्प तथा तम्बाकू भूमि से पोटैशियम की बहुत अधिक मात्रा ले लेते हैं।

पोटैशियम की मात्रा मुख्यतः पौधों के डंठलों में होती है, इसीलिये घास-फूस की खाद द्वारा भूमि के उर्वरण में पोटैशियम की हानि की पूर्ति हो जाती है। चूंकि उपर्युक्त पौधों के डंठल औद्योगिक कार्यों के लिये प्रयुक्त किये जाते हैं, इस प्रकार भूमि से पोटैशियम की काफी अधिक मात्रा निकाल ली जाती है, इस हानि की पूर्ति करने के लिये पोटैशियम उर्वरक भूमि में डाले जाते हैं।

पोटैशियम उर्वरकों का प्राकृतिक स्रोत पोटैशियम लवण के निक्षेप हैं। सोवियत संघ में इस प्रकार के निक्षेप सोलिकाम्स्क स्थान पर पाये गये हैं। कार्नेलाइट $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ तथा सिल्विनाइट $KCl \cdot NaCl$ खनिजों वाले लवण के स्तर कामा नदी के ऊपरी प्रवाह के तथा यूरॉल पहाड़ों के पादगिरि के बीच काफी विस्तृत क्षेत्र में स्थित हैं। सोवियत संघ में पोटैशियम निक्षेप सारातोव क्षेत्र तथा पश्चिमी यूक्रेन में भी हैं। जहाँ तक पोटैशियम लवणों के भंडारों का प्रश्न है तो सोवियत संघ विश्व में प्रथम स्थान पर है।

प्राकृतिक पदार्थ तथा प्रक्रियाओं के उत्पाद दोनों ही पोटैशियम उर्वरकों के रूप में प्रयुक्त किये जाते हैं। प्राकृतिक पदार्थों में सिल्विनाइट मुख्यतः प्रयुक्त की जाती है। पोटैशियम क्लोराइड तथा सल्फेट प्रक्रिया के उत्पादों में सर्वाधिक प्रचलित हैं। कभी-कभी पौधों की राख, जिसमें पोटैशियम मुख्यतः कार्बोनेट के रूप में होता है, भी प्रयुक्त की जाती है। सोडियम की भांति, पोटैशियम सभी अम्लों के साथ लवण बनाता है। इनमें से सर्वाधिक महत्वपूर्ण लवणों का वर्णन उनके क्रमशः अम्लों के गुणों के अध्ययन के समय किया गया था।

सोडियम की भांति, पोटैशियम भी मानवीय जीव के सभी ऊतकों में विद्यमान है। लेकिन सोडियम के विपरीत, पोटैशियम की अधिकांश मात्रा कोशिकाओं के अंदर ही है। पोटैशियम आयन कुछ निश्चित शरीर क्रिया विज्ञानी तथा जीव विज्ञानी रासायनिक प्रक्रियाओं में काफी अधिक महत्व रखते हैं, जैसे, यह तंत्रिका आवेगों के चालन में भाग लेते हैं। हृदय के सामान्य प्रकार्य के लिये रूधिर में पोटैशियम की एक निश्चित सांद्रता आवश्यक है। जीव में पोटैशियम का प्रवेश मुख्यतः फलों तथा सब्जियों द्वारा होता है। वयस्क व्यक्ति की प्रतिदिन की पोटैशियम की आवश्यकता 2 या 3 ग्राम होती है।

ताम्र उपग्रुप

ताम्र उपग्रुप में तीन तत्व सम्मिलित हैं—ताम्र, रजत तथा स्वर्ण। क्षारीय धातुओं के परमाणुओं की भांति, इन सभी तत्वों के परमाणुओं में संयोजकता स्तर में एक इलेक्ट्रॉन होता है, लेकिन क्षारीय धातुओं के परमाणुओं के विपरीत संयोजकता स्तर से पूर्व स्तर में 18 इलेक्ट्रॉन होते हैं। इन तत्वों के परमाणुओं की दो संयोजकता इलेक्ट्रॉनी स्तरों की आकृतियाँ $(n-1)s^2(n-1)p^2(n-1)d^{10}ns^1$ सूत्र द्वारा व्यक्त की जा सकती है (जहाँ n नियत तत्व वाले आवर्त की संख्या है)। ताम्र उपग्रुप के सभी तत्व d तत्वों के दशक के अन्तिम से एक पूर्व सदस्य हैं। जैसा कि उपर्युक्त सूत्र से स्पष्ट है, इनके परमाणुओं में $(n-1)d$-उपस्तर में 9 के स्थान पर 10 इलेक्ट्रॉन होते हैं। इसका कारण यह है: $(n-1)d^9s^2$ (दे० भाग 1, विभाग 102) की तुलना में $(n-1)d^{10}ns^1$ आकृति अधिक स्थायी है।

तालिका 9 में ताम्र उपग्रुप के तत्वों के विशिष्ट कुछ नियत-भौतिकीय गुणांक दिये गये हैं।

तालिका 9 में दिये गये आंकड़ों को क्षारीय धातुओं की राशियों (तालिका 8) क्रमशः के साथ तुलना करने पर हम देखते हैं कि ताम्र, रजत एवं स्वर्ण के परमाण्वीय अर्धव्यास मुख्य अपग्रुप धातुओं की अपेक्षा छोटे हैं। इसके कारण इनका घनत्व काफ़ी अधिक, गलनांक काफी उच्च तथा विचाराधीन धातुओं के कणीकरण की एन्थैल्पी का मार्ग काफी उच्च होता है। लघु आकार वाले परमाणु जालिका में अधिक टोस होते हैं, जिसके कारण उनके बीच आकर्षण बल काफी प्रबल होते हैं।

लघु परमाण्वीय अर्धव्यास क्षारीय धातुओं की तुलना में इस उपग्रुप के धातुओं की आयनन ऊर्जा के उच्च मान का भी कारण है। इसके कारण दोनों उपग्रुपों के धातुओं के रासायनिक गुणों में अत्यधिक भिन्नता उत्पन्न होती है। ताम्र उपग्रुप के तत्व निम्न सक्रियता वाले धातु हैं। इनका उपचयन काफ़ी कठिनाई से होता है तथा विलोमतः इनके आयनों का उपचयन काफी शीघ्रता से हो जाता है। ये जल का वियोजन नहीं करते हैं तथा इनके हॉइड्रोक्साइड अपेक्षाकृत क्षीण क्षारक होते हैं। वैद्युत गतिज श्रेणी में ये हाइड्रोजन के बाद आते हैं। इसी के साथ-साथ 18 इलेक्ट्रॉनों वाला स्तर जो अन्य तत्वों में स्थायी होता है, यहाँ अभी पूर्णतया स्थायी नहीं है तथा अपने कुछ इलेक्ट्रानों का निष्कासन कर सकता है। उदाहरणतः, एकल आवेशित धनायनों के अतिरिक्त ताम्र द्वि-आवेशित धनायन बनाता है, जो इसकी और भी अधिक विशेषता प्रकट करते हैं। ठीक उसी प्रकार, उपचयन संख्या $+3+1$ की अपेक्षा स्वर्ण की अधिक विशिष्ट है। रजत की उपचयन संख्या इसके सामान्य यौगिकों में $+1$ है तथा इसके यौगिक, जिनकी उपचयन संख्या $+2$व$+3$ होती है, भी ज्ञात हैं।

86. ताम्र (Cuprum). भू-पर्पटी में ताम्र की कुल मात्रा अपेक्षाकृत कम है [0.01% (द्रव्यमान)], लेकिन अन्य धातुओं की अपेक्षा प्राकृत अवस्था में

तालिका 9

ताम्र तथा इसके अनुरूपों के कुछ गुण

	Cu	Ag	Au
परमाणु के संयोजकता तथा इससे पूर्ववर्ती इलेक्ट्रानी स्तरों की आकृति	$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$	$5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^1$
परमाण्वीय अर्धव्यास, ना० मी०	0.128	0.144	0.144
आयनन ऊर्जा $E \rightarrow E^+$, eV	7.73	7.57	9.23
E^+ आयन का अर्धव्यास, ना० मी०	0.098	0.113	0.137
25° सें० पर धातु के कणीकरण की मानक ऐन्थैल्पी, KJ प्रति मोल परमाणु	339	286	354
घनत्व, ग्रा०/सें० मी०^3	8.96	10.5	19.3
गलनांक, °सें०	1083	960.5	1063
क्वथनांक, °सें०	2543	2167	2880
प्रक्रिया का मानक इलैक्ट्रोडी विभव $E^+ + e^- = E$,V	0.520	0.799	1.692

अधिक मिलती है, ताम्र के कणों का आकार काफी बड़ा होता है। यह तथ्य तथा ताम्र पर कार्य करने में सरलता, अन्य धातु की तुलना में इसे अधिक उपयोगी बनाते हैं।

वर्तमान समय में ताम्र अयस्कों से प्राप्त की जाती है। अयस्कों को, इनमें विद्यमान यौगिकों की प्रकृति के आधार पर, ऑक्साइड व सल्फाइड अयस्कों में विभाजित किया जाता है। सल्फाइड अयस्क का महत्व अधिक होता है क्योंकि इनसे 80% ताम्र प्राप्त किया जाता है।

ताम्र में विद्यमान सर्वाधिक महत्वपूर्ण खनिज निम्न हैं: चालकोसाइट या ताम्र काँच Cu_2S, चालकोपायराइट या ताम्र पायराइट $CuFeS_2$ एवं मैलेकाइट $(CuOH)_2CO_3$।

सोवियत संघ में ताम्र के विपुल भंडार यूराल, कज़ाख़स्तान व काकेशस–पार क्षेत्रों में पाये जाते हैं। नियमतः ताम्र अयस्कों में अनायस्की शैल काफी मात्रा में

होते हैं, इसीलिये इनसे ताम्र का प्रत्यक्ष निष्कर्षण आर्थिक रूप से लाभकारी नहीं होता है। इसीलिए सांद्रण (प्लवन) ताम्र की धात्विकी में विशेष रूप से महत्वपूर्ण भूमिका निभाता है, जिसके कारण निम्न ताम्र मात्रा वाली अयस्कों का प्रयोग बहुत लाभकारी सिद्ध होता है।

सल्फाइड अयस्कों या सांद्रणों से ताम्र का प्रागलन एक जटिल प्रक्रिया है। इसमें प्रायः निम्न प्रक्रियाएँ सम्मिलित होती हैं: भर्जन, गलन, परिवर्तन तथा दहन एवं वैद्युत अपघटन। भर्जन के समय अशुद्ध तत्वों के सल्फाइडों का अधिकांश भाग आक्साइडों में रूपांतरित हो जाता है। उदाहरणतः, अधिकांश ताम्र अयस्कों का मुख्य स्रोत – पायराइट FeS_2, Fe_2O_3 में परिवर्तित हो जाता है। भर्जन में फ्लू गैसों में SO_2 विद्यमान होती है जिसे सल्फ्युरिक अम्ल बनाने में प्रयुक्त किया जाता है।

भर्जन के फलस्वरूप प्राप्त होने वाली लोह, जिंक तथा अन्य अशुद्धियों की ऑक्साइडें गलन के समय धातुमल के रूप में पृथक हो जाती हैं। गलन का मुख्य उत्पाद – गलित मैट (Cu_2S) – जिसमें FeS का अधिक मिश्रण भी होता है, एक परिवर्तक में डाल दिया जाता है, जिसमें हवा का झोंका भेजा जाता है। परिवर्तन के समय सल्फर डाइऑक्साइड बनती है तथा उदवर्त ताम्र प्राप्त होती है।

बहुमूल्य अनुचरों (Au, Ag, Te आदि) का निष्कर्षण करने के लिये तथा हानिजनक अशुद्धियों को दूर करने के लिए, उदवर्त ताम्र को अग्नि में रखा जाता है व इसके पश्चात इसका वैद्युत अपघटन तथा परिष्करण किया जाता है। अग्नि परिष्करण के समय गलित ताम्र आक्सीजन द्वारा संतृप्त हो जाती है। लोह, जिंक व कोबाल्ट के अधिमिश्रणों का उपचयन हो जाता है। ये धातुमल में रूपांतरित हो जाते हैं और इन्हें अलग कर लिया जाता है। ताम्र को सांचों में ढाल लिया जाता है। प्राप्त होने वाले सांचों को ऐनोड के रूप में वैद्युत अपघटन परिष्करण में प्रयुक्त किया जाता है (भाग 1, विभाग 103)।

शुद्ध ताम्र एक तन्य लगिष्णु धातु है, जिसका रंग हल्का गुलाबी होता है तथा इसे महीन चादरों में आसानी से ढाला जा सकता है। यह ऊष्मा तथा वैद्युत का एक अच्छा सुचालक है तथा इस संदर्भ में केवल रजत से निम्नतर हैं। ताम्र का शुष्क वायु में वस्तुतः कोई परिवर्तन नहीं होता है। इसका कारण यह है कि ऑक्साइडों की एक महीन परत इसकी सतह पर जम जाती है (जो इस धातु के रंग को अधिक गहरा कर देती है) तथा इस प्रकार इसका और अधिक उपचयन नहीं होता। लेकिन नमी व कार्बनडाइऑक्साइड की उपस्थिति में ताम्र की सतह पर ताम्र कार्बोनेट हाइड्रोक्साइड $(CuOH)_2CO_3$ का एक हरित निक्षेप जम जाता है।

200 – 375° सें० तापमान के क्षेत्र में वायु में गर्म करने पर श्याम ताम्र (II) आक्साइड CuO में उपचयित हो जाती है। उच्च ताप पर इसकी सतह पर द्विस्तरीय

परत जम जाती है: ऊपरी सतह ताम्र (II) ग्राक्साइड होती है तथा ग्रांतरिक परत लाल ताम्र (I) ग्रॉक्साइड Cu_2O होती है।

उच्च तापीय तथा वैद्युत चालकता, तन्यता, श्रेष्ठ ढालन गुण, उच्च नगिष्णु दृढ़ता व रासायनिक स्थायित्व के कारण ताम्र की उद्योग में बहुत ग्रधिक ग्रावश्यकता है।

शुद्ध वैद्युत ग्रपघट्य ताम्र की बहुत ग्रधिक मात्रा (ताम्र के सम्पूर्ण उत्पादन का लगभग 40% भाग) विद्युत तारों व केबिल बनाने में प्रयुक्त की जाती है। ग्रनेक प्रकार के ग्रौद्योगिक उपकरण, जैसे, क्वथित्र, वाष्पण टैंक तथा ग्रासोत्र, ताम्र से बनाये जाते हैं। ग्रन्य धातुग्रों के साथ ताम्र के ऐलॉयों का उपयोग मशीन निर्माण उद्योग तथा वैद्युत-इंजीनियरी एवं उद्योग की ग्रन्य शाखाग्रों में काफ़ी बड़े पैमाने पर किया जाता है। ताम्र के सर्वाधिक महत्वपूर्ण ऐलॉय हैं: पीतल (ताम्र व जिंक के ऐलॉय) ताम्र निकैल ऐलॉय तथा तांबा।

पीतल में 45% तक जिंक होता है। पीतल दो प्रकार का साधारण तथा विशेष होता है। ग्रंतिम में ताम्र तथा जिंक के ग्रतिरिक्त ग्रन्य तत्व, जैसे, लोह, ऐल्युमिनियम, टिन तथा सिलीकेन भी होते हैं। पीतल के ग्रनेक उपयोग हैं। इसका उपयोग संघनित्रों तथा रेडियो विकिरकों की नलियाँ बनाने में, यंत्रों के पुर्जे बनाने में, विशेषरूप से घड़ियों के पुर्जे बनाने में किया जाता है। कुछ विशेष प्रकार के पीतल का समुद्री जल में संक्षारण के प्रति प्रतिरोध बहुत उच्च होता है व इसीलिये इसे जहाज निर्माण में प्रयुक्त किया जाता है। ताम्र की ग्रधिक मात्रा वाला पीतल – टाम बैक – साज सज्जा की वस्तुएँ व सस्ते गहने बनाने में प्रयुक्त किया जाता है क्योंकि देखने में यह स्वर्ण की भांति होता है।

ताम्र-निकैल ऐलॉयों को संरचनात्मक तथा वैद्युत-तकनीकी ऐलॉयों में बांटा गया है। संरचनात्मक ऐलायों में ताम्र-निकैल व निकैल-रजत ग्राते हैं। ताम्र-निकैल में 20 – 30% निकल तथा लोह ग्रौर मैंगनीज की कम मात्रा होती है, जबकि निकैल-रजत में (जिसे पहले जर्मन सिल्वर कहते थे) में 5 – 35% तक निकैल तथा 13 – 45% जिंक होता है। चूंकि ये, समुद्री जल सहित, जल में संक्षारण का काफ़ी ग्रधिक प्रतिरोध करते हैं, ताम्र-निकैल ऐलॉयों का जहाज निर्माण व ऊर्जा-इंजीनियरी में काफी ग्रधिक प्रयोग किया जाता है। इनका प्रयोग विकिरक पाइपों तथा ग्रासवन उपकरणों को बनाने में किया जाता है, जिनके द्वारा समुद्री जल से पेय जल प्राप्त किया जा सके। वैद्युत तकनीकी ताम्र-निकैल ऐलॉयों में कांसटेंटन (40% Ni तथा 1.5% Mn) तथा मैंगनन (3% Ni तथा 12% Mn) ग्राते हैं जिनके वैद्युत प्रतिरोध का ताप गुणांक निम्न होता है तथा इन्हें प्रतिरोध बॉक्स बनाने में प्रयुक्त किया जाता है। इन ऐलॉयों में कोपेल ऐलॉय भी ग्राता है (43% Ni तथा 0.5% Mn), जिससे तापवैद्युत युग्म बनाये जाते हैं।

तांबे का विभाजन उनके मुख्य घटक (ताम्र के ग्रतिरिक्त) के ग्राधार पर टिन,

एल्युमिनियम, सिलीकेन तथा अन्य तांबों में किया जाता है। टिन-तांबा सबसे प्राचीन है। अनेक शताब्दियों तक उत्पादन की अनेक शाखाओं में इसका स्थान प्रथम रहा है। वर्तमान समय में मशीन निर्माण में इसका उपयोग कम होता जा रहा है। ऐल्युमिनियम-तांबा का प्रयोग बढ़ता जा रहा है (5 – 10% Al तथा Fe, Mn व Ni के योज्य)। बेरीलियम – तांबा बहुत ही दृढ़ होता है तथा इसे स्प्रिंग व अन्य आवश्यक पुर्जे बनाने में प्रयुक्त किया जाता है।

सभी ताम्र ऐलॉयों में वायुमंडलीय संक्षारण के प्रति काफी अधिक प्रतिरोध होता है।

रासायनिक रूप से ताम्र एक निम्न सक्रियता वाली धातु है। हालांकि, यह हैलोजन के साथ सामान्य ताप पर भी अभिक्रिया करती है, उदाहरणतया, नम क्लोरीन के साथ यह क्लोराइड बनाती है ($CuCl_2$)। वायु की ऑक्सीजन के साथ ताम्र की अभिक्रिया का उल्लेख पहले किया जा चुका है। गर्म किये जाने पर ताम्र सल्फर के साथ अभिक्रिया करके सल्फाइड Cu_2S बनाती है।

चूंकि वैद्युत गतिज श्रेणी में यह हाइड्रोजन के बाद आती है, इसीलिये ताम्र इसे अम्लों से विस्थापित नहीं करती। अतएव, हाइड्रोक्लोरिक तथा तनु सल्फ्यूरिक अम्ल इसके साथ अभिक्रिया नहीं करते। लेकिन वायु की ऑक्सीजन की उपस्थिति में ताम्र इन अम्लों में विलीन होकर क्रमश: लवण बनाती है:

$$2Cu + 4HCl + O_2 = 2CuCl_2 + 2H_2O$$

ताम्र के वाष्पशील यौगिक गैस बर्नर की ज्योतिहीन ज्वाला का रंग नील-हरा कर देते हैं।

ऐसे यौगिक ज्ञात है जिनमें ताम्र की उपचयन संख्या 1, 2 तथा 3 होती है। इन्हें क्रमश: ऑक्साइडों के अवकलज कहा जा सकता है: Cu_2O, CuO और Cu_2O_3।

ताम्र (II) की तुलना में ताम्र (I) के यौगिक सामान्यत: कम स्थायी होते हैं। Cu_2O_3 ऑक्साइड तथा इसके अवकलज बहुत ही अस्थायी होते हैं।

ताम्र (I) के यौगिक. ताम्र (I) ऑक्साइड Cu_2O प्रकृति में क्यूप्राइट खनिज के रूप में मिलती है। इसे कृत्रिम रूप से भी बनाया जा सकता है जिसके लिये क्षार तथा प्रबल अपचायक, जैसे फार्मेलिन या ग्लूकोज़ के साथ ताम्र (II) के लवण के विलयन को गर्म करना होगा, जिससे लाल ताम्र (I) ऑक्साइड का अवक्षेप प्राप्त होगा।

धात्विक ताम्र के साथ Cu_2O प्रत्यावर्ती धारा के ताम्र ऑक्साइड दिष्टकारियों में प्रयोग की जाती है।

हाइड्रोजन क्लोराइड के साथ Cu_2O की अभिक्रिया के फलस्वरूप ताम्र (I) क्लोराइड $CuCl$ का रंगहीन विलयन प्राप्त होता है। इस विलयन को जल द्वारा तनु करने पर, ताम्र (I) क्लोराइड श्वेत दही के रूप में अवक्षेपित हो जाती है जो जल

में अविलेय होती हैं। इसे प्राप्त करने की अन्य विधि है—हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में धात्विक ताम्र के साथ ताम्र (II) $CuCl_2$ के विलयन को क्वथित करके :

$$CuCl_2 + Cu = 2CuCl$$

ताम्र (II) के यौगिक. ताम्र (II) ऑक्साइड CuO एक श्याम पदार्थ है जो प्रकृति में पाया जाता है (जैसे टैनोराइट खनिज में)। इसे सरलतापूर्वक ताम्र (II) नाइट्रेट $Cu(NO_3)_2$ का भर्जन करके बनाया जा सकता है। ताम्र (II) ऑक्साइड उपचयन गुण प्रदर्शित करती है। अनेक कार्बनिक पदार्थों के साथ गर्म करने पर CuO उनका उपचयन कर देती है और कार्बन को कार्बन डाइऑक्साइड में तथा हाइड्रोजन को जल में परिवर्तित करके स्वयं धात्विक ताम्र में अपचयित हो जाती है। इस प्रतिक्रिया का प्रयोग कार्बनिक पदार्थों के प्रारंभिक विश्लेषण में किया जा सकता है ताकि उनमें कार्बन और हाइड्रोजन की मात्रा ज्ञात की जा सके।

क्षारों के प्रभाव से ताम्र (II) हाइड्रोक्साइड $Cu(OH)_2$ ताम्र (II) लवणों के विलयनों से एक हल्की नीली जैली के रूप में अवक्षेपित होती है। जल के नीचे भी हल्का सा गर्म किये जाने पर इसका वियोजन हो जाता है और यह श्याम ताम्र (II) ऑक्साइड में रूपांतरित हो जाती है।

ताम्र (II) हाइड्रोक्साइड एक बहुत ही क्षीण क्षारक है। इसीलिये ताम्र (II) लवणों के विलयन प्रायः अम्लीय अभिक्रिया करते हैं जबकि क्षीण अम्लों के साथ ताम्र क्षारीय लवण बनाती है।

कुछ सर्वाधिक महत्वपूर्ण ताम्र (II) लवण निम्न है।

ताम्र (II) सल्फेट $CuSO_4$ निर्जलीय अवस्था में एक श्वेत पाउडर होता है जो जल अवशोषित करने पर नीला बन जाता है। इसीलिए इसे कार्बनिक द्रवों में नमी की विद्यमानता ज्ञात करने में प्रयुक्त किया जाता है। ताम्र (II) सल्फेट के जलीय विलयन का एक विशिष्ट हल्का नीला रंग होता है। यह रंग जलयोजित आयनों का एक गुण है $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, अतएव, ताम्र (II) लवणों के सभी तनु विलयनों का यही रंग होगा, यदि उनमें से कोई वर्ण ऋणायन नहीं है। ताम्र सल्फेट जलीय विलयनों से जल के पाँच अणुओं के साथ क्रिस्टलित होकर पारदर्शी नीला क्रिस्टल बनाता है (नीला थोथा) (देखिये पृष्ठ 69)।

ताम्र (II) क्लोराइड $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ गहरे हरे क्रिस्टल बनाती है जो जल में सरलता से विलीन हो जाते हैं। ताम्र (II) क्लोराइड के अत्याधिक सान्द्रित विलयनों का हरा रंग होता है, जबकि तनु विलयनों का नीला-हरा रंग होता है।

नाइट्रिक अम्ल में ताम्र के विलीन होने पर ताम्र (II) नाइट्रेट $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ प्राप्त होता है। गर्म किये जाने पर ताम्र (II) नाइट्रेट के नीले क्रिस्टल सर्वप्रथम अपना जल निष्कासित कर देते हैं एवं उसके पश्चात शीघ्रता से वियोजित होकर ऑक्सीजन

तथा भूरी नाइट्रोजन डाइऑक्साइड का उत्सर्जन करते हैं और स्वयं ताम्र (II) ऑक्साइड में रूपांतरित हो जाते हैं।

ताम्र (II) कार्बोनेट हाइड्रोक्साइड $(CuOH)_2CO_3$ प्रकृति में मैलकाइट खनिज के रूप में प्राप्त होती है जिसका रंग सुन्दर हरे पन्ने के जैसा है। इसे कृत्रिम रूप से बनाने के लिये Na_2CO_3 की ताम्र (II) लवणों के साथ अभिक्रिया की जाती है:

$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_4 + H_2O - (CuOH)_2 CO_3 \downarrow + 2NaSO_4 + CO_2 \uparrow$$

इसका उपयोग ताम्र (II) क्लोराइड नीला तथा हरा खनिज पेंट बनाने में तथा पारोतकनीकी में किया जाता है।

ताम्र (II) ऐसीटेट $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ ऐसीटिक अम्ल के साथ धात्विक ताम्र या ताम्र (II) ऑक्साइड की अभिक्रिया करके प्राप्त की जाती है। यह प्रायः विभिन्न संयोजन तथा रंग (हरा या हरा-नीला) वाले क्षारीय लवणों का मिश्रण होती है। इसे तैल पेंट बनाने में वर्डिग्रिस के नाम से प्रयोग किया जाता है।

द्वि ताम्र (II) ऐसीटेट-आर्सेनाइट $Cu(CH_3COO)_2 \cdot Cu_3(AsO_3)_2$ का उपयोग पैरिस गरीन के नाम से वनस्पतिनाशी जीवों के विनाश के लिए किया जाता है।

ताम्र लवणों का उपयोग विभिन्न रंगों वाले खनिज पेंटों की बहुत अधिक मात्रा बनाने के लिये किया जाता है: जैसे, हरा, नीला, भूरा, बैंगनी तथा श्याम। सभी ताम्र लवण विषैले होते हैं। इसीलिये सभी ताम्र पात्रों पर कलई की जाती है, अर्थात, इनके आंतरिक भाग में टिन परत चढ़ा दी जाती है, ताकि ताम्र लवणों का निर्माण न हो सके।

ताम्र के मिश्रित यौगिक. द्वि-आवेशित ताम्र आयनों का एक विशिष्ट गुण अमोनिया अणुओं के साथ मिलकर मिश्रित आयन बनाने की उनकी योग्यता है।

यदि ताम्र सल्फेट के विलयन में अमोनिया विलयन को डाला जाए तो एक क्षारीय लवण का अवक्षेप प्राप्त होगा जो सरलता से अमोनिया की अतिरिक्त मात्रा में विलीन होकर विलयन को एक गहरा नीला रंग दे देगा। प्राप्त होने वाले विलयन में क्षार डालने से ताम्र हाइड्रोक्साइड $Cu(OH)_2$ का अवक्षेप नहीं बनता है। अतएव, इस विलयन में Cu^{2+} आयन इतने कम होते हैं कि OH^- आयनों की अधिक मात्रा भी $Cu(OH)_2$ के विलेयता उत्पाद नहीं बना सकती है। अतः, हम इस निष्कर्ष पर पहुँच सकते हैं कि ताम्र आयन अमोनिया के साथ अभिक्रिया करके नए आयन बनाते हैं जो OH^- आयनों के साथ अविलेय यौगिक नहीं बनाते हैं। इसी के साथ-साथ SO_4^{2-} आयन अपरिवर्तित रहते हैं, क्योंकि अमोनिया विलयन में बेरियम क्लोराइड के डालने पर एकदम बेरियम सल्फेट अवक्षेप प्राप्त होता है (SO_4^{2-} आयनों की एक विशिष्ट अभिक्रिया)।

शोध कार्यों द्वारा ज्ञात किया जा चुका है कि अमोनिया विलयन का गहरा नीला

रंग इसमें विद्यमान मिश्रित आयनों के कारण है : $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ जो ताम्र आयन के साथ अमोनिया के चार अणुओं के जुड़ने से बनते हैं। जल के वाष्पित होने पर, $Cu(NH_3)^{2+}$ आयन SO_4^{2-} आयनों के साथ जुड़ जाते हैं और गहरे नीले क्रिस्टल बनाते हैं जो विलयन से पृथक हो जाते हैं। इनका संयोजन $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ सूत्र द्वारा व्यक्त होता है।

अतः अमोनिया के साथ ताम्र (II) सल्फेट की अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है :

$$CuSO_4 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4$$

या इसका कुल आयनी स्वरूप निम्न होगा :

$$Cu^{2+} + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

मिश्रित आयन वे आयन हैं जो $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ की भांति किसी निश्चित आयन के साथ विपरीत चिन्हों वाले उदासीन अणुओं या आयनों के युग्मन से बनते हैं। वे लवण जिनमें ऐसे आयन विद्यमान होते हैं, मिश्रित लवण कहलाते हैं। मिश्रित अम्ल, मिश्रित क्षारक तथा मिश्रित वैद्युत अनापघट्य भी होते हैं। सूत्र को लिखते समय प्रायः मिश्रित आयन को कोष्ठक में लिखा जाता है। यह इस बात का सूचक है कि जल में नियत यौगिक के विलीन होने पर मिश्रित आयन वस्तुतः वियोजित नहीं होता है।

ताम्र (II) सल्फेट की भाँति, द्वि-संयोजी ताम्र के लवण भी अमोनिया के साथ अभिक्रिया करते हैं। इन सभी स्थितियों में मिश्रित आयन $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ वाले गहरे नीले विलयन प्राप्त होते हैं।

ताम्र (II) हाइड्रोऑक्साइड भी अमेनिया में विलीन हो जाती है तथा एक गहरा नीला विलयन बनाती है जिसमें आयन $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ होते हैं।

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

इस प्रकार प्राप्त होने वाले विलयन में सेलूलोस (रूई, फिल्टर कागज़, तथा अन्य ऐसे ही पदार्थ) विलीन हो जाते हैं तथा इसे एक प्रकार के कृत्रिम रेशों के उत्पादन में प्रयोग किया जाता है (देखिये पृष्ठ 192)।

ताम्र (II) हाइड्रोऑक्साइड क्षारों के अत्याधिक सान्द्रित विलयनों में भी विलीन हो जाती है और क्यूप्राइट के हल्के नीले बैंगनी विलयन बनाती है – ये मिश्रित आयन $[Cu(OH)_4]^{2-}$ वाले लवण हैं :

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH \rightleftarrows Na_2[Cu(OH)_4]$$

कुल आयनी स्वरूप निम्न प्रकार है :

$$Cu(OH)_2 + 2OH^- \rightleftarrows [Cu(OH)_4]^{2-}$$

ताम्र के अमोनिया मिश्रणों के विपरीत, इस स्थिति में ताम्र आयन OH^- आयनों को आकृष्ट कर लेता है तथा निष्क्रिय अणुओं को आकृष्ट नहीं करता है। इसके फलस्वरूप धनायनों के स्थान पर मिश्रित ऋणायन प्राप्त होते हैं। क्युप्राइट बहुत ही अस्थायी होते हैं तथा क्षारीय विलयनों में जल के तनु किये जाने पर यह वियोजित होकर ताम्र (II) हाइड्रॉक्साइड का अवक्षेपन करते हैं।

अन्य मिश्रित ताम्र (II) ऋणायनों में हमें $[CuCl_4]^{2-}$ आयनों का उल्लेख करना चाहिये जो ताम्र (II) क्लोराइड के सांद्रित विलयनों में बनते हैं और इस विलयन का रंग हरा कर देते हैं:

$$CuCl_2 + 2Cl^- \rightleftarrows [CuCl_4]^{2-}$$

जब विलयनों को जल द्वारा तनु किया जाता है तो $[CuCl_4]^{2-}$ आयन सामान्य जलयोजित ताम्र आयनों $[Cu(H_3O)_4]^{2+}$ में रूपांतरित हो जाते हैं और हरे विलयन को हल्का नीला बना देते हैं:

$$[CuCl_4]^{2-} + 4H_2O \rightleftarrows [Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4Cl^-$$

ताम्र एक सूक्ष्म-तत्व है। यह नाम Fe, Cu, Mn, Mo, B, Zn तथा Co को दिया गया था, क्योंकि इन की बहुत ही छोटी मात्रा वनस्पतियों को सामान्य प्रक्रिया के लिये आवश्यक है। सूक्ष्म तत्व इन एन्जाइमों की सक्रियता को बढ़ा देते हैं, तथा शर्करा, स्टार्च, प्रोटीन, न्यूक्लिक अम्ल, विटामिन और एन्जाइमों का संश्लेषशा सरल कर देते हैं। सूक्ष्म तत्व भूमि में सूक्ष्म उर्वरकों की मदद से डाले जाते हैं। ताम्र युक्त उर्वरक कम उपजाऊ भूमि पर वनस्पति विकास में मदद करते हैं, तथा उनमें सूखे और कुछ रोगों के प्रति रोधकता बढ़ा देते हैं।

87. **रजत (Argentum).** प्रकृति में ताम्र की तुलना में रजत कम पाई जाती है। भू-पर्पटी में इसकी मात्रा केवल 10^{-5} प्रतिशत (द्रव्यमान) है। प्राकृत रजत केवल कुछ ही स्थानों पर मिलती है (जैसे कैनाडा में), लेकिन रजत की अधिकाश मात्रा इसके यौगिकों से प्राप्त की जाती है। सर्वाधिक महत्त्वपूर्ण रजत अयस्क रजत ग्लान्स या आर्जेन्टाइट, Ag_2S कहलाती है।

अधिमिश्रण के रूप में रजत सभी ताम्र तथा विशेष रूप से लेड अयस्कों में विद्यमान होती है। ये अयस्कें रजत की सम्पूर्ण मात्रा का 80 प्रतिशत भाग बनाती है।

सोवियत संघ में रजत का निष्कर्षण रजत लेड अयस्कों से किया जाता है जिसके निक्षेप यूराल, अल्ताई, उत्तरी काकेशस व कजाख़स्तान में हैं।

शुद्ध रजत बहुत ही मृदु, तन्य धातु है। सभी धातुओं में रजत ऊष्मा और वैद्युत का श्रेष्ठतम सुचालक है।

रजत के मृदु होने के कारण इसका कोई व्यवहारिक महत्व नही है। प्रायः ताम्र के साथ इसका ऐलॉय बनाया जाता है। रजत ऐलॉयों का उपयोग गहने, घरेलू वस्तुएँ,

सिक्के तथा प्रयोगशाला में प्रयुक्त किये जाने वाले पात्र बनाने में किया जाता है।* रजत का अन्य उपयोग धातुओं पर आवरण चढ़ाने के लिये, तथा रेडियों पुर्जों पर परत चढ़ाने के लिये, ताकि उनकी वैद्युत चालकता और संक्षारण प्रतिरोधक्ता बढ़ जाये, किया जाता है। रजत की कुछ मात्रा रजत – जिंक बैटरी बनाने में भी प्रयुक्त की जाती है।

रजत जिंक बैटरियों में, जिनकी विशेषता श्रेष्ठ वैद्युत गुण और निम्न द्रव्यमान तथा छोटा आकार है, इलेक्ट्रोड के रूप में रजत आक्साइड Ag_2O व AgO (कैथोड), तथा स्पंजी जिंक (ऐनोड) होता है। यहां KOH का विलयन वैद्युत अपघट्य के रूप में प्रयोग किया जाता है।

बैटरी के कार्य के समय जिंक उपचयित होकर ZnO और $Zn(OH)_2$ में रूपांतरित हो जाता है तथा रजत आक्साइड का धातु में उपचयन हो जाता है। बैटरी के विसर्जन में घटने वाली अभिक्रिया को लगभग निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है।

$$AgO + Zn = Ag + ZnO$$

आवेशित रजत जिंक बैटरी का वैद्युत गतिज बल लगभग 1.85 V होता है। जब यह वोल्टता 1.25 V तक गिर जाती है तो बैटरी आवेशित हो जाती है तथा यह प्रक्रिया उत्क्रमणीय रूप में घटती है: जिंक का अपचयन होता है, तथा रजत का उपचयन होता है – बैटरी के कार्य के लिये आवश्यक पदार्थ पुन: प्राप्त हो जाते हैं।

रजत निम्न सक्रियता वाला धातु है। यह सामान्य ताप पर वायु में या गर्म किये जाने पर उपचयित नहीं होता है। रजत वस्तुओं का प्राय: श्याम हो जाने का कारण उनकी स्तह पर Ag_2S श्याम रजत सल्फाइड की परत का बनना है। यह क्रिया तब घटती है जब वायु में विद्यमान हाइड्रोजन सल्फाइड इसके (Ag) साथ अभिक्रिया करती है (देखिये पृष्ठ 63), या जब रजत की वस्तुएँ खाद्य पदार्थों के सम्पर्क में आती हैं, जिनमें सल्फर यौगिक होते हैं।

---

* ऐलॉय में रजत या स्वर्ण की मात्रा मानक विशुद्धि संख्या द्वारा सूचित की जाती है जो ऐलॉय से बनी वस्तु पर मुद्रित कर दी जाती है (मुद्रा)। सोवियत संघ में मानक विशुद्धि संख्या की मीटरी प्रणाली प्रयोग की जाती है। ये संख्याएँ सूचित करती हैं कि ऐलॉय की 1000 इकाईयों में बहुमुल्य धातु के द्रव्यमान की कितनी इकाईयाँ विद्यमान हैं। ग्रेट ब्रिटेन, संयुक्त राज्य अमेरिका और कुछ अन्य देशों में, कैरेट पद्धति प्रचलित है और शुद्ध धातु का मानक 24 कैरेट माना जाता है।

सर्वाधिक प्रचलित रजत वस्तुओं की मानक विशुद्धि संख्या 800 और 875 (19.2 और 21 कैरेट) है, तथा स्वर्ण से बनी वस्तुओं की संख्या 583 और 750 (14 और 18 कैरेट) है।

वैद्युत गतिज श्रेणी मे रजत हाइड्रोजन के काफी बाद आती है। इसीलिए हाइड्रोक्लोरिक और तनु सल्फ्युरिक अम्ल इसके साथ अभिक्रिया नहीं करते। रजत प्राय: नाइट्रिक अम्ल में विलीन हो जाती है, तथा निम्न समीकरण इस अभिक्रिया को व्यक्त कर रहा है :

$$Ag + 2HNO_3 = AgNO_3 + NO_2 \uparrow + H_2O$$

रजत लवणों की एक श्रेणी बनाती है, जिसके विलयनों में रंगहीन धनायन Ag^+ होते हैं।

रजत (I) आक्साइड Ag_2O जब क्षार रजत लवणों के विलयनों के साथ अभिक्रिया करते हैं, तो AgOH उत्पाद प्राप्त होना चाहिये, लेकिन इसके स्थान पर रजत (I) आक्साइड का भूरा अवक्षेप प्राप्त होता है :

$$2AgNO_3 + 2NaOH = Ag_2O + 2NaNO_3 + H_2O$$

रजत (I) आक्साइड जल में बहुत ही नगण्य रूप में विलीन होती है (0.017 ग्राम प्रति लीटर)। प्राप्त होने वाला विलयन क्षारीय अभिक्रिया करता है, और क्षारों की भाँति कुछ धातुओं के लवणों के विलयनों से इनकी हाइड्रोऑक्साइडों का अवक्षेप कर देता है। स्पष्ट है कि इस विलयन में रजत हाइड्रोऑक्साइड AgOH विद्यमान होती है, जो एक तीव्र क्षारक है। अन्तिम की पुष्टि इस तथ्य से हो जाती है कि रजत लवण जलापघटित नहीं होते हैं।

रजत (I) ऑक्साइड के अतिरिक्त इसके अन्य ऑक्साइड AgO तथा Ag_2O_3 भी ज्ञात हैं।

कुछ महत्त्वपूर्ण रजत लवण नीचे दिये गये हैं।

रजत नाइट्रेट $AgNO_3$, जिसे लूनर कॉस्टिक भी कहते हैं। यह रंगहीन क्रिस्टल बनाता है जो जल में भली प्रकार विलीन हो जाते हैं। इसका उपयोग फोटोग्राफी पदार्थों, दर्पण बनाने में, वैद्युत लेपन में और चिकित्सा में भी किया जाता है।

रजत क्लोराइड AgCl श्वेत दही बनाता है जो जल में, और अम्लों में भी अविलेय है, जब रजत आयन क्लोराइड आयनों के साथ अभिक्रिया करते हैं। प्रकाश में रजत क्लोराइड धीरे-धीरे श्याम हो जाती है तथा वियोजित होकर धात्विक रजत का उत्सर्जन करती है। रजत ब्रोमाइड और आयोडाइड के गुण समान हैं, लेकिन रजत क्लोराइड के विपरीत, इनका रंग पीला होता है। अन्य रजत हैलाइडों के विपरीत, रजत फ्लोराइड AgF जल में विलेय होती है।

रजत के मिश्रित यौगिक—ताम्र की भाँति रजत भी मिश्रित यौगिक बनाती है।

अनेक रजत यौगिक जो जल में अविलेय होते हैं, जैसे रजत (I) आक्साइड तथा रजत क्लोराइड, अमोनिया के जलीय विलयन में शीघ्रता से विलीन हो जाते हैं। इसका कारण मिश्रित आयन $[Ag(NH_3)_2]^+$ का बनना है। उदाहरणत:, अमोनिया

ा जलीय विलयन के साथ रजत क्लोराइड की अभिक्रिया के फलस्वरूप बनने वाला संतुलन निम्न प्रकार व्यक्त किया जा सकता है :

$$\begin{array}{ccc} AgCl & \rightleftharpoons & Ag^+ + Cl^- \\ & & + \\ & & 2NH_3 \\ & & \updownarrow \\ & & [Ag(NH_3)_2]^+ \end{array}$$

रजत क्लोराइड के संतृप्त विलयन में Ag^+ तथा Cl^- आयनों और AgCl अवक्षेप के बीच एक गतिज संतुलन बन जाता है। विलयन में प्रवेश करने वाले अमोनियम के अणु रजत आयनों के साथ मिलकर मिश्रित आयन $[Ag(NH_3)_2]^+$, बनाते हैं तथा अवक्षेप विलीन हो जाता है। अतएव, अमोनिया विलयन में रजत एक मिश्रित धनायन $[Ag(NH_3)_2]^+$ के रूप में विद्यमान होता है। लेकिन इसके अतिरिक्त, विलयन में सदैव रजत आयनों की एक निश्चित हालाँकि नगण्य, मात्रा भी विद्यमान रहती है, जो निम्न समीकरण के अनुसार मिश्रित आयन के वियोजन से बनती है :

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$

रजत के मिश्रित सायनिक यौगिक गैल्वेनी रजत लेपन में प्रयुक्त किये जाते हैं, क्योंकि इन लवणों के विलयनों के वैद्युत अपघटन के फलस्वरूप वस्तु की सतह पर महीन क्रिस्टलीय रजत की एक घनी परत जम जाती है। $K[Ag(CN)_2]$ के विलयन में से धारा प्रवाहित करने पर कैथोड पर रजत जम जाती है, जो निम्न मिश्रित ऋणायन के वियोजन के फलस्वरूप प्राप्त आयनों की नगण्य मात्रा से बनती है :

$$[Ag(CN_2)]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$$

सभी रजत यौगिक शीघ्रता से अपचयित होकर धात्विक रजत का उत्सर्जन करते हैं। यदि काँच के एक बर्तन में रजत (I) ऑक्साइड के अमोनिया विलयन में अपचायक के रूप में ग्लूकोस या फार्मेलिन की थोड़ी-सी मात्रा डाली जाती है, तो काँच की सतह पर धात्विक रजत की एक घनी द्युतिमान दर्पण की परत जम जाएगी। दर्पण बनाने की यही विधि है, तथा देवार फ्लास्क और थर्मस में काँच की आन्तरिक सतह पर रजत का आवरण चढ़ाया जाता है, ताकि विकिरण के कारण ऊष्मा की हानि न हो।

प्रकाश के प्रभाव से विघटित होकर धात्विक रजत का उत्सर्जन करने की विशेषता के कारण रजत के लवण, विशेषतः क्लोराइड व ब्रोमाइड, फोटोग्राफी पदार्थों के निर्माण में बहुत अधिक प्रयोग किये जाते हैं—जैसे, फिल्म-कागज और फिल्म-

प्लेट। ये पदार्थ प्राय: जेलेटिन में AgBr के प्रकाश-संवेदन निलंबनों से बने होते हैं, जिसकी एक परत सेलूलाइड, कागज या कांच पर चढ़ा दी जाती है। उद्भासन के फलस्वरूप प्रकाश-संवेदनशील परत के उन भागों पर, जहाँ प्रकाश का प्रभाव पड़ा है, धात्विक रजत क्रिस्टलों के बहुत ही महीन कण बन जाते हैं – यह चित्र (फोटो) ली गई वस्तु का गुप्त प्रतिबिम्ब है। डेंलेवेपन में रजत ब्रोमाइड का वियोजन हो जाता है। इस वियोजन की गति उतनी ही अधिक होगी, जितनी अधिक सान्द्रता परत में एक निश्चित स्थान पर धात्विक रजत क्रिस्टलों की होगी। एक दृश्य बिम्ब प्राप्त होता है जो नेगेटिव प्रतिबिम्ब होता है, क्योंकि प्रकाश-संवेदनशील परत के प्रत्येक स्थान पर कृष्णकरण की गति अधिक होगी, क्योंकि उद्भासन के समय इस पर गिरने वाला प्रकाश अधिक था। इसके पश्चात् स्थायीकरण किया जाता है ताकि प्रकाश-संवेदनशील परत से अवियोजित रजत ब्रोमाइड को हटाया जा सके। यह प्रक्रिया स्थायीकरण लवण में विद्यमान सोडियम थायोसल्फेट और AgBr के बीच अभिक्रिया के फलस्वरूप होती है। इसके उत्पादों के रूप में एक विलीन मिश्रित लवण व सोडियम ब्रोमाइड प्राप्त होते हैं:

$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr$$

इसके बाद नेगेटिव को फोटोग्राफी कागज पर रखा जाता है या उसका प्रतिबिम्ब फोटोग्राफी कागज पर डाला जाता है (यह लाल प्रकाश में किया जाता है, क्योंकि लाल प्रकाश रजत ब्रोमाइड पर प्रक्रिया नहीं करता), फिर नेगेटिव में से प्रकाश गुजार कर फोटोग्राफी कागज को उद्भासित कर लिया जाता है (प्रिंटिंग)। नेगेटिव के उस स्थान में से अधिक प्रकाश गुज़रता है, जहाँ यह हल्का होता है, अतएव, प्रिंटिंग के समय प्रकाश और प्रतिबिम्ब के बीच सम्बन्ध विपरीत हो जाता है और अब फोटोग्राफ किये गये पदार्थ के समान हो जाता है। यह पॉजिटिव प्रतिबिम्ब है।

रजत आयन अत्यधिक कम सान्द्रण पर भी (लगभग 10^{-10} मोल/ली०) जीवाणुओं के विकास को रोकते हैं, और पेय जल को रोगाणुरहित कर देते हैं। चिकित्सा में, रजत के कोलाइडी विलयन (प्रोटारगोलम, कोलारगोलम, आदि), जिन्हें विशेष पूरकों द्वारा स्थायी कर दिया गया है, श्लेष्मा झिल्लियों का विसंक्रमण कर देते हैं।

88. स्वर्ण (Aurum). प्रकृति में स्वर्ण लगभग पूर्णत: प्राकृत अवस्था में, मुख्यत: क्वार्टज या क्वार्टज रेत में दबे हुये महीन कणों के रूप में मिलता है। स्वर्ण की कुछ मात्रा लोह, लेड और ताम्र की सल्फाइड अयस्कों में भी पायी जाती है। इसकी कुछ मात्रा समुद्री जल में भी मिलती है। भू-पर्पटी में स्वर्ग की कुल मात्रा केवल 5×10^{-7}% (द्रव्यमान) है।

सोवियत संघ में स्वर्ण के निक्षेप सायेबेरिया तथा यूराल में हैं। स्वर्ण के विशाल निक्षेप दक्षिण अफ्रीका, अलास्का, कैनाडा तथा आस्ट्रेलिया में हैं।

रेत तथा अवचूर्णित क्वार्टज शैल से स्वर्ण पृथक करने के लिये उन्हें जल से धोया जाता है, ताकि हल्के रेत कण बाहर वह जायें। इसके लिये अन्य विधि भी प्रयोग की जाती है जिसमें रेत की प्रक्रिया उन द्रवों के साथ की जाती है, जिनमें स्वर्ण विलीन हो जाता है। प्राय: सोडियम सायेनाइड NaCN के विलयन को प्रयुक्त किया जाता है, जिसमें ऑक्सीजन की विद्यमानता में स्वर्ण विलीन हो जाता है और एक मिश्रित ऋणायन $[Au(CN)_2]^-$ बनाता है:

$$4Au + 8CN^- + O_2 + 2H_2O = 4\,[Au\,(CN)_2]^- + 4OH^-$$

प्राप्त होने वाले विलयन से स्वर्ण को जिंक द्वारा निकाल किया जाता है:

$$2\,[Au\,(CN)_2]^- + Zn = [Zn\,(CN)_4]^{2-} + 2Au$$

जिंक पृथक करने के लिये अवक्षेपित स्वर्ण की प्रक्रिया तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ की जाती है, इस के बाद इसे धोकर शुष्कित कर लिया जाता है। स्वर्ण का और अधिक परिशुद्धिकरण करने के लिये (मुख्यत: रजत से) इसकी प्रक्रिया गर्म सान्द्रित सल्फ्यूरिक अम्ल से की जाती है, या फिर वैद्युत्-अपघटन किया जाता है।

पोटेशियम या सोडियम सायेनाइड के विलयनों की मदद से अयस्कों से स्वर्ण प्राप्त करने की विधि सन् 1843 में एक रूसी इंजीनियर प० बोगरातेआन ने प्रस्तुत की थी। यह विधि, जो धातु निकालने की जलीय धात्विकी विधि है, वर्तमान समय में स्वर्ण-धात्विकी में अत्यधिक प्रयुक्त की जाती है।

स्वर्ण एक तीव्र पीत द्युति वाला धातु है। यह अत्यधिक आघातवर्धनीय तथा तन्य है, और इसे 0.0002 मि० मी० मोटी चादरों में ढ़ाला जा सकता है। एक ग्रा० स्वर्ण से 3.5 कि० मी० लम्बा तार खींचा जा सकता है। स्वर्ण ऊष्मा तथा विद्युत का एक श्रेष्ठ सुचालक है, और इस संदर्भ में केवल रजत व ताम्र से निम्न है।

चूंकि यह मृदु होता है, इसीलिये स्वर्ण के ऐलॉय रजत या ताम्र के साथ बनाये जाते हैं। इन ऐलॉयों का उपयोग वैद्युत संस्पर्शों, कृत्रिम दन्तों तथा आभूषणों में किया जाता है (कृपया दे० पृ० 285 पर पादटिप्पणी)।

रासायनिक रूप से स्वर्ण की सक्रियता निम्न होती है। यह अधिक गर्म किये जाने पर भी वायु में परिवर्तित नहीं होता। अलग-अलग अम्लों के साथ यह अभिक्रिया नहीं करता है, लेकिन हाइड्रोक्लोरिक व नाइट्रिक अम्लों के मिश्रण में यह शीघ्रता से विलीन हो जाता है (ऐक्वा-रेजिया)। यह क्लोरीन जल में तथा क्षारीय धातु सायेनाइडों के वातित विलयनों में भी शीघ्रता से विलीन हो जाता है। पारद भी स्वर्ण को विलीन कर देती है, तथा इसके साथ मिलकर अमलगम बनाती है, जो स्वर्ण की मात्रा 15% से अधिक होने पर ठोस बन जाता है।

स्वर्ण यौगिकों की दो श्रेणियाँ ज्ञात हैं, जिनकी उपचयन सँख्याएँ +3 व +1 हैं। उदाहरणतया, स्वर्ण दो ऑक्साइड बनाता है—स्वर्ण (I) ऑक्साइड Au_2O, व स्वर्ण

(III) ऑक्साइड Au_2O_3। वे यौगिक, जिनमें स्वर्ण की उपचयन संख्या $+3$ होती है, अधिक स्थायी होते हैं।

ऐक्वा-रेजिया में विलीन होने पर स्वर्ण एक मिश्रण बनाता है, जिसे क्लोरोऑरिक अम्ल $H[AuCl_4]$ कहते हैं। यह हल्की पीली सुईयों में क्रिस्टलित हो जाता है, जिनका संयोजन $H[AuCl_4]\cdot 4H_2O$ होता है (स्वर्ण का सामान्य व्यावसायिक उत्पादन)। इस अम्ल के भली प्रकार क्रिस्टलित होने वाले लवण ज्ञात हैं, उदाहरणतया, $Na[AuCl_4]$ जिनके विलयनों में स्वर्ण मिश्रित ऋणायन $[AuCl_4]^-$ के रूप में विद्यमान है।

क्लोरोऑरिक अम्ल को ध्यानपूर्वक गर्म करने पर इसका वियोजन हो जाता है, तथा HCl और स्वर्ण (III) क्लोराइड $AuCl_3$ के लाल भूरे क्रिस्टल प्राप्त होते हैं।

क्षार क्लोरोऑरिक अम्ल के विलयनों से भूरा स्वर्ण (III) हाइड्रोऑक्साइड $Au(OH)_3$ अवक्षेपित करते हैं जिसे ऑरिक अम्ल कहा जाता है, क्योंकि यह पदार्थ क्षीण अम्लीय गुण रखता है और लवण बनाता है। 100° सें० पर ऑरिक अम्ल जल निष्कासित कर देता है तथा भूरा स्वर्ण (III) ऑक्साइड Au_2O_3 में रूपांतरित हो जाता है।

कार्बन डाइऑक्साइड के प्रवाह में 180° सें० ताप तक गर्म करने पर स्वर्ण (III) क्लोराइड स्वर्ण (I) क्लोराइड AuCl बनाता है, जो श्वेत पदार्थ के रूप में होता है एवं जल में अविलेय है। स्वर्ण (I) क्लोराइड के विलयनों से क्षार बैंगनी स्वर्ण (I) ऑक्साइड Au_2O अवक्षेपित करते हैं।

गर्म किये जाने पर सभी स्वर्ण यौगिक शीघ्रता से वियोजित हो जाते हैं, और धात्विक स्वर्ण पृथक होता है।

अध्याय VIII

मिश्रित यौगिक

ताम्र उपग्रुप के तत्त्वों का अध्ययन करते समय हमने यह देखा था कि इन तत्त्वों के आयन अन्य आयनों या निष्क्रिय अणुओं (जैसे, NH_3) को आकर्षित कर सकते हैं तथा अधिक सुपरिष्कृत मिश्रित आयन बना सकते हैं। जब अन्तिम विपरीत चिन्हों वाले आयनों के साथ मिलते हैं, तो अनेक प्रकार के मिश्रित यौगिक प्राप्त होते हैं।



अल्फ्रेड वेरनेर (1866—1919)

मिश्रित यौगिक बहुत अधिक विस्तृत हैं और अनेक प्रकार के अकार्बनिक पदार्थों से बने होते हैं। इनमें अनेक कार्बधात्विक यौगिक भी सम्मिलित हैं (पृ० 158), जो अकार्बनिक रसायन तथा कार्बनिक रसायन को परस्पर मिला देते हैं। अनेक मिश्रित यौगिक – विटामिन B_{12}, हिमोग्लोबिन, क्लोरोफ़िल आदि, शरीर क्रिया सम्बन्धी तथा जीव विज्ञानी रासायनिक प्रक्रियाओं में बहुत महत्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं। मिश्रित यौगिकों के गुणों तथा आकाशीय संरचना की खोज क्रिस्टलीय रसायन के लिए अत्यधिक लाभकारी सिद्ध हुई, जिसमें क्रिस्टलों की संरचना पर इन क्रिस्टलों द्वारा बनाये जाने वाले पदार्थों के भौतिक रासायनिक गुणों की निर्भरता का अध्ययन किया जाता है। इस प्रकार रासायनिक आबन्ध की प्रकृति के बारे में अनेक नए विचार उत्पन्न हुए। विश्लेषण रसायन में भी मिश्रित यौगिकों की मदद से अनेक बहुमूल्य परिणाम प्राप्त हुए। यह कहना अतिशयोक्ति नहीं होगी कि गत वर्षों में सैद्धान्तिक तथा व्यवहारिक रसायन के क्षेत्र में प्राप्त की गई उपलब्धियाँ अनेक प्रकार से मिश्रित यौगिकों के अध्ययन के साथ सम्बन्धित हैं।

मिश्रित यौगिकों के गुण तथा संरचना का वर्णन सफलतापूर्वक अ० वेरनेर द्वारा 1893 में प्रस्तुत उपसहसंयोजकता सिद्धान्त में किया गया है।

अल्फ्रेड वेरनेर, एक स्विस रसायनज्ञ, नोबेल पुरस्कार विजेयता, तथा मिश्रित यौगिकों की धारणा के संस्थापक थे। वेरनेर की वैज्ञानिक कार्यविधि ज्यूरिक विश्वविद्यालय में आरम्भ हुई थी, जहाँ वह 1893 से प्रोफ़ेसर के पद पर आसीन थे। उन्होंने अनेक नए मिश्रित यौगिकों का संश्लेषण किया, पहले से ज्ञात तथा नए मिश्रित यौगिकों को क्रम-बद्ध किया और उनकी संरचना को सिद्ध करने की व्यवहारिक प्रायोगिक विधियों को प्रस्तुत किया। मिश्रित यौगिकों की संरचना तथा गुणों को समझने के लिए वेरनेर ने सहसंयोजकता का विचार प्रस्तुत किया, अर्थात् आकाश में एक धात्विक आयन के चारों ओर ऋणायनों तथा निष्क्रिय अणुओं की विद्यमानता। उपसहसंयोजकता सिद्धान्त मिश्रित यौगिकों के आधुनिक विचारों का आधार बना।

89. उपसहसंयोजकता सिद्धान्त का सार. उपसहसंयोजकता सिद्धान्त के अनुसार किसी भी मिश्रित यौगिक में एक अणु के एक आयन प्राय: धनात्मक आवेशित आयन केन्द्रीय स्थिति में स्थित होता है और इसे मिश्रित कारक या केन्द्रीय आयन कहते हैं। इसके चारों ओर प्रत्यक्ष समीपता में विपरीत आवेशों वाले आयन या वैद्युत रूप से निष्क्रिय अणु, जिन्हें संलग्नी कहते हैं, क्रमबद्ध होते हैं, या अन्य शब्दों में, समन्वित होते हैं, ये यौगिक का आन्तरिक समन्वय क्षेत्र बनाते हैं। शेष आयन, जो आन्तरिक क्षेत्र में स्थित नहीं होते हैं, केन्द्रीय आयन से दूरी पर स्थित होते हैं, और बाह्य समन्वय क्षेत्र बनाते हैं। केन्द्रीय आयन के चारों ओर स्थित संलग्नियों की संख्या समन्वय संख्या कहलाती है।

विलीन किये जाने पर किसी मिश्रण का आन्तरिक क्षेत्र अपनी स्थिरता काफ़ी अधिक सीमा तक बनाए रहता है। सूत्रों में इसकी सीमाएं कोष्ठकों द्वारा लिखी जाती हैं। बाहरी क्षेत्रों में स्थित आयनों का शीघ्रता से विलयन में पृथक्करण हो जाता है। इसीलिए कहा जाता है कि आन्तरिक क्षेत्र में आयनों के बीच अनायनजनस आबन्ध होता है, तथा बाहरी क्षेत्र में स्थित आयनों के बीच आयनजनस आबन्ध होता है। उदाहरणत:, $PtCl_4 \cdot 2KCl$ के संयोजन वाले मिश्रित लवण का समन्वय सूत्र $K_2[PtCl_6]$ है, यह आन्तरिक क्षेत्र में एक केन्द्रीय प्लैटिनम परमाणु $+4$ उपचयन अवस्था में है, तथा क्लाराइड आयन है, जबकि पोटैशियम आयन बाहरी क्षेत्र में स्थित हैं।

यह नहीं सोचना चाहिए कि मिश्रित यौगिक सदैव आयनों से बने होते हैं। मिश्रित यौगिक में परमाणुओं तथा अणुओं के प्रभावी आवेश प्राय: बहुत अधिक नहीं होते हैं। इसीलिए पारिभाषिक शब्द "केन्द्रीय परमाणु" प्रयोग करना उचित है। मिश्रित यौगिकों में आयन आबन्ध की प्रकृति के बारे में आयनी विचार काफ़ी सीमा तक एक औपचारिक बात है, लेकिन यह मिश्रित यौगिकों के आवेशों का वर्गीकरण करने में

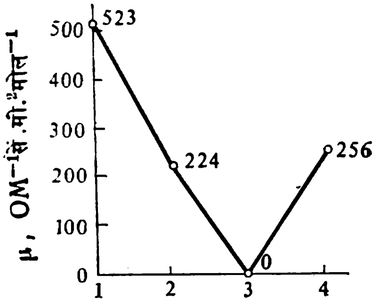
तथा उन्हें निश्चित करने में काफ़ी मदद करते हैं, तथा इनके द्वारा उनके कई गुणों की भविष्यवाणी की जा सकती है।

वेरनेर का उपसहसंयोजकता सिद्धान्त आज तक मिश्रित यौगिकों के रसायन में मार्गदर्शक है। केन्द्रीय परमाणु तथा संलग्नियों के बीच लगे हुये बल के विचार परिवर्तित होते हैं और इन्हें परिशुद्धता से समय के साथ ज्ञात किया जा सकता है (देखिए विभाग 92)। इस सिद्धान्त का विस्तृत प्रचार इस बात को समझाता है कि मिश्रित यौगिकों की कभी-कभी उपसह संयोजकता यौगिक क्यों कहते हैं।

मिश्रित यौगिकों के उपसह–संयोजकता सूत्र निर्धारित करने की अन्य विधियां हैं।

द्वि विनिमय अभिक्रियाओं की मदद से: प्लैटिनम के निम्न मिश्रित यौगिकों की संरचना इस विधि द्वारा निश्चित की गई थी:

$PtCl_4 \cdot 6NH_3$, $PtCl_4 \cdot 4NH_3$, $PtCl_4 \cdot 2NH_3$ तथा $PtCl_4 \cdot 2KCl$.



चित्र 51. सम्मिश्र प्लैटिनम (IV) यौगिकों की श्रेणी में मोलर चालकता μ में परिवर्तन
1. – $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$;
2. – $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$;
3. – $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$;
4. – $K_2[PtCl_6]$

यदि $AgNO_3$ के विलयन के साथ प्रथम यौगिक की अभिक्रिया की जाए तो इसमें विद्यमान सम्पूर्ण क्लोरीन रजत क्लोराइड के रूप में अवक्षेपित हो जाएगी। यह विदित है कि सभी चारों क्लोराइड आयन बाहरी क्षेत्र में स्थित हैं तथा अतएव आन्तरिक क्षेत्र में केवल अमोनिया के अणु स्थित हैं। इस प्रकार, इस यौगिक का उपसहसंयोजकता सूत्र होगा: $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$। $PtCl_4 \cdot 4NH_3$ यौगिक में रजत नाइट्रेट क्लोरीन की केवल आधी मात्रा अवक्षेपित करता है, अर्थात् बाहरी क्षेत्र में केवल दो क्लोराइड आयन होते हैं जबकि शेष दो और अमोनिया के चार अणु आन्तरिक क्षेत्र में स्थित हैं। अतएव इस यौगिक का उपसहसंयोजकता सूत्र होगा: $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$। $PtCl_4 \cdot 2NH_3$ यौगिक के विलयन में $AgNO_3$ का कोई अवक्षेपन नहीं होता है। इस यौगिक का सूत्र होगा: $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$। अन्त में रजत नाइट्रेट भी $PtCl_4 \cdot 2KCl$ विलयन से $AgCl$ का अवक्षेपन नहीं करता है, लेकिन विनिमय अभिक्रियाओं की मदद से यह सिद्ध किया जा सकता है कि विलयन में पोटैशियम आयन स्थित हैं। इस आधार पर इसकी संरचना का सूत्र होगा: $K_2[PtCl_6]$।

तनु विलयनों की मोलर चालकता की मदद से*—अत्यधिक तनु किये जाने पर, एक मिश्रित यौगिक की मोलर चालकता का मान μ बनने वाले आवेश तथा आयनों की संख्या द्वारा निश्चित होता है। एक मिश्रित आयन और एकल आवेशित धनायनों या ऋणायनों से बने यौगिकों के लिए कुछ लगभग अनुपात नीचे दिये गये हैं:

आयन की संख्या	$\mu\Omega^{-1}$ cm^2 mol^{-1}
2	100
3	250
4	400
5	500

वैद्युत चालकता का माप ऊपर दिये गये प्लैटिनम मिश्रणों के सम्बन्ध व सूत्रों को सिद्ध करता है। उनकी चालकता में होने वाले परिवर्तन चित्र 51 में दिखाये गये हैं। यौगिक के लिए μ का मान ≈ 500, जो इसबात का सूचक है कि इसके वियोजित होने पर पांच आयन बनते हैं, तथा इसका समन्वय सूत्र निम्न है: $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$। आन्तरिक क्षेत्र में Cl^- आयनों द्वारा NH_3 अणुओं के विस्थापन के कारण चालतका कम हो जातो है और वैद्युत अनपघट्य $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ के लिए न्यूनतम मान पर पहुँच जाती है। $K_2[PtCl_6]$ यौगिक के लिए चालकता बढ़ जाती है, तथा इसका परिमाण वियोजन में तीन आयनों के निर्माण के क्रमशः हो जाता है।

x-किरण संरचनात्मक विधि की मदद से: क्रिस्टलीय अवस्था में एक मिश्रित यौगिक का समन्वय सूत्र x-किरण संरचनात्मक विधि द्वारा क्रिस्टल में परमाणुओं और अणुओं की पारस्परिक स्थिति निश्चित कर के ज्ञात किया जा सकता है। इसके लिए यह आवश्यक है कि मिश्रित यौगिक का एक काफी बड़ा तथा अविकृत क्रिस्टल बनाया जाए, जो हमेशा सम्भव नहीं होता है।

मिश्रित यौगिकों के समन्वय सूत्रों को निर्धारित करने की कई अन्य भौतिकीय रासायनि विधियाँ भी हैं।

अनेक मिश्रित यौगिकों की समन्वय संख्याओं का विश्लेषण करने के पश्चात् वेरनेर इस निष्कर्ष पर पहुँचे कि केन्द्रीय आयन का आवेश (या अधिक यथातथ्य रूप में, केन्द्रीय परमाणु की उपचयन संख्या) समन्वय संख्या पर प्रभाव डालने वाला मुख्य कारण है। विलयनों में सर्वाधिक वैशिष्ट समन्वय संख्याएँ तथा केन्द्रीय आयनों के

---

* किसी विलयन की मोलर चालकता μ उस विलयन के एक आयतन की चालकता के बराबर होती है, जिसमें एक मोल पदार्थ होता है, और जो 1 से० मी० दूरी पर इलैक्ट्रानों के बीच स्थित होता है। μ का मान Ω^{-1} सें० मो०^2·मोल$^{-1}$ में व्यक्त किया जाता है।

धारणाओं की तुलना नीचे दी गई है:

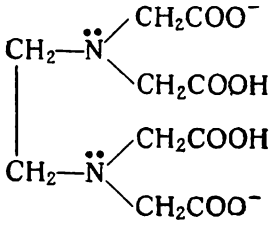
केन्द्रीय आयन का आवेश	+1	+2	+3	+4
समन्वय संख्या	2	4,6	6,4	8

यहाँ दिये गये विभिन्न प्रकार के समन्वयों में प्रायः अधिक मिलने वाली समन्वय संख्याएँ 4 और 6 हैं। समन्वय संख्या 6 निम्न मिश्रित यौगिकों में पाई जाती है: Pt^{4+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, तथा समन्वय संख्या 4 इन यौगिकों में पाई जाती है: Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, तथा समन्वय संख्या 2 – Ag^{+}, Cu^{+} में पाई जाती है। यह समन्वय संख्याएं समन्वय क्षेत्र की अधिकतम संतृप्ति के सदृश होती हैं तथा समन्वय रूप से संतृप्त यौगिकों के साथ संबन्धित होती हैं। इसके लिए आवश्यक अवस्थाएँ विलयनों में हमेशा नहीं होती हैं, तथा इसके कारणवश निम्न समन्वय संख्या वाले समन्वय रूप से असंतृप्त मिश्रण बनते हैं।

समन्वय संख्या किसी एक निश्चित मिश्रण के लिए स्थित नहीं है, अपितु यह संलग्नी की प्रकृति तथा इसके इलेक्ट्रानी गुणों पर निर्भर करती है। उसी समान मिश्रण तथा संलग्नियों के लिए समन्वय संख्या समुच्चय अवस्था, घटकों के सान्द्रण, तथा विलयन के तापमान पर निर्भर करती है।

आन्तरिक समन्वय क्षेत्र में एक स्थान पर स्थित संलग्नी एकलदन्तुर कहलाते हैं, तथा दो या अधिक स्थानों पर स्थित संलग्नी द्वि-या बहुदन्तुर कहलाते हैं।

द्विदंतुर संलग्नियों के उदाहरण हैं: $C_2O_4^{2-}$ $\left(\text{या } -O-\overset{\underset{\|}{O}}{C}-\overset{\underset{\|}{O}}{C}-O-\right)$ (NH_2 CH_2 CH_2 NH_2)। ऐथिलीन डाइऐमीन टेट्राऐसिटिक अम्ल का द्विआवेशित ऋणायन एक चतुर्दन्तुक संलग्नी है:



एक मिश्रित आयन का आवेश इसके घटक साधारण आयनों के आवेशों के बीजीय योग के बराबर होता है। उदाहरणतः

$$Ag^{+} + 2CN^{-} \longrightarrow [Ag(CN)_2]^{-} \qquad (+1-2=-1)$$

$$Pt^{4+} + 6Cl^{-} \longrightarrow [PtCl_6]^{2-} \qquad (+4-6=-2)$$

किसी एक मिश्रण में वैद्युत रूप से निष्क्रिय अणु, जैसे NH_3, H_2O, तथा C_2H_4, इसके आवेशों की राशि पर प्रभाव नहीं डालते हैं। इसीलिए, मिश्रित आयनों के आवेश को ज्ञात करते समय इन्हें ध्यान में रखना अनआवश्यक है। मिश्रित कारक का आवेश अपने क्रम में मिश्रित आयन के आवेश तथा मिश्रण में संलग्नी के आवेशों की मदद से ज्ञात किया जा सकता है।

मिश्रित यौगिक के आन्तरिक क्षेत्र में निष्क्रिय अणु या ऋणायन क्रमागत रूप से अन्य अणुओं या ऋणायनों द्वारा विस्थापित हो सकते हैं। उदाहरणतः $[Co(NH_3)_6]Cl_3$। मिश्रित लवण में अमोनिया अणुओं का NO^- आयनों द्वारा विस्थापन निम्न यौगिक बनाता है: $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$, $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$, $K_2[Co(NH_3)(NO_2)_5]$, $K_3[Co(NO_2)_6]$। यह स्पष्ट है कि ऐसे विस्थापन के फलस्वरूप मिश्रित आयन के आवेश में धीरे-धीरे परिवर्तन होता है जो आयन $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ में $+3$ से आयन $[Co(NO)_6]^{3-}$ -3 तक आ जाता है।

90. मिश्रित यौगिकों के कुछ आधारभूत प्रकार तथा उनकी नामपद्धति. मिश्रित यौगिक के कुछ आधारभूत प्रकार निम्न हैं। ऐम्मीन – वे मिश्रण हैं जिन में अमोनिया के अणु संलग्नी होते हैं, जैसे $[Cu(NH_3)_4SO_4]$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, तथा $[Pt(NH_3)_6Cl_4]$। ऐम्मीनों की भाँति ऐसे सम्मिश्र हैं, जिनमें ऐम्मीन अणु संलग्नी की भूमिका निभाते हैं: CH_3NH_2 (मेथिलऐमीन) $C_2H_5NH_2$ (ऐथिलऐमीन) $NH_2CH_2NH_2$ (ऐथिलीन डाइऐमीन जिसे प्रायः En या en द्वारा लिखा जाता है। ऐसे मिश्रणों को ऐमीनेट कहते हैं।

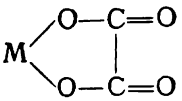
जलीय मिश्रणों में संलग्नी के रूप में जल विद्यमान होता है: $[Co(H_2O)_6]Cl_2$, $[Al(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$। जलीय विलयन में जलयोजित धनायन केन्द्रीय घटक के रूप में जलीय मिश्रण रखते हैं। क्रिस्टली अवस्था में कुछ जलीय मिश्रणों में क्रिस्टलीकरण का जल विद्यमान रहता है, उदाहरणतः $[Cu(H_2O_4)]SO_4 \cdot H_2O$ तथा $[Fe(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$। क्रिस्टलीकरण का जल आन्तरिक क्षेत्र में उपस्थित नहीं होतम है। यह समन्वय जल की तुलना में कम तीव्रता से आबंधित होता है तथा गर्म किये जाने पर अधिक शीघ्रता से पृथक हो जाता है।

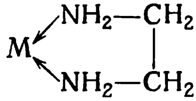
अम्लीय मिश्रण – इन मिश्रणों में ऋणायन संलग्नी होते हैं। इन मिश्रणों में द्वि-लवण प्रकार के मिश्रण होते हैं उदाहरणतः $K_2[PtCl_4]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ (इन्हें दो लवणों के युग्मन के उत्पाद कहा जा सकता है – $PtCl_4 \cdot 2KCl$, $Fe(CN)_2 \cdot 4KCN$, इत्यादि) मिश्रित अम्ल – $H_2[SiF_6]$, $H_2[CoCl_4]$ हाइड्रोक्सो मिश्रण – $Na_2[Sn(OH)_4]$, $Na_2[Sn(OH)_6]$, इत्यादि।

इन कक्षाओं के बीच संक्रमण श्रेणी स्थित होती है जिसमें विभिन्न संलग्नो वाली मिश्रण सम्मिलित हैं। हम ऐसे मिश्रणों की चर्चा गत विभाग में कर चुके हैं। प्लैटिनम (II) के ऐम्मीनों और अम्लीय सम्मिश्रों के बीच संक्रमण श्रेणी नीचे दी

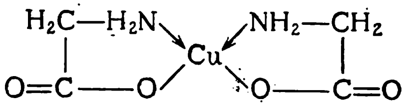
गई है: $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $K[Pt(NH_3)Cl_3]$ तथा $K_2[PtCl_4]$ ।

चक्रिक, या कीलेट (ग्रीक शब्द "कीले" अर्थात पंजा) मिश्रित यौगिकों में एक द्वि-या बहुदंतुर संलग्नी होता है जो केन्द्रीय परमाणु को इस प्रकार पकड़ लेता है जैसे कि वह किसी केकड़े के पंजे की जकड़ में हो:

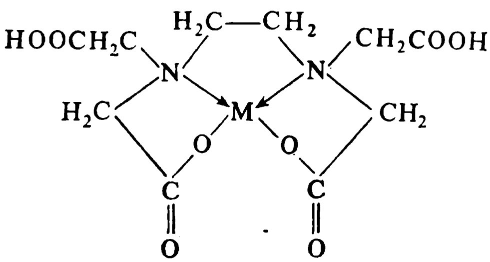




इन यौगिकों में प्रतीक M धात्विक परमाणु को सूचित करता है, तथा तीर दाता-ग्राही आबन्ध के सूचक हैं। ऐसे यौगिकों के उदाहरण हैं लोह (III) के ऑक्सलेट मिश्रण $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ तथा प्लैटिनम (IV) के एथिलीन डाइऐमीन मिश्रण $[PtEn_3]^{4+}$। कीलेट के ग्रुपों में अन्य मिश्रण यौगिक भी होते हैं जिनमें केन्द्रीय परमाणु एक रिंग का भाग होता है जो संलग्नीयों के साथ विभिन्न प्रकार से सहसंयोजिक आबन्ध बनाता है–दाता ग्राही आबन्ध तथा अयुग्मित परमाण्वीय इलेक्ट्रॉनों के मूल्य पर आबन्ध। इस प्रकार के मिश्रण एमीनोकारबॉक्सिलिक अम्लों के वैशिष्ट्य होते हैं। इनका साधारणतम प्रतिनिधि है एमीनो ऐसीटिक अम्ल (ग्लाईसीन) NH_2CH_2COOH यह Cu^{2+}, Pt^{2+} तथा Rh^{3+} आयनों के साथ कीलेट बनाता है। उदाहरणत:



अधिक जटिल एमीनोकार्बाक्सिलिक अम्लों तथा उनके समरूपों के साथ भी मिश्रण होते हैं। ऐसे संलग्नियों को कॉम्प्लेक्सोन कहते हैं। एथिलीन डाइऐमीन टेट्रा-ऐसीटिक अम्ल का द्विआवेशित ऋणायन इनके द्विसोडियम लवण के रूप में कॉम्प्लेक्सोन III या ट्राइलान B कहलाता है, या द्विसंयोजकता धातु के साथ निम्न प्रकार का मिश्रण बनाता है:



कीलेट यौगिक अत्याधिक स्थायी होते हैं क्योंकि उनका केन्द्रीय परमाणु जैसा कि प्रतीत होता है, चक्रीक संलग्नियों से "बंधा" हुआ होता है। पाँच-छः सदस्यों के रिंग वाले कीलेट सबसे अधिक स्थायी होते हैं। कॉम्प्लेक्सोन धातु धनायनों को इतनी प्रबलता से आबन्धित कर देते हैं कि ऐसे कम विलयशील पदार्थ, जैसे कैल्सियम और बेरियम सल्फेट, कैल्सियम ऑक्सिलेट और कार्बोनेट उन्हें डाले जाने पर विलीन हो जाते हैं। जल के मृदु करने में, तथा रंजन और रंजित फिल्मों के निर्माण में अतिरिक्त धात्विक आयनों के छलावरण में इनके उपयोग का यही कारण है। विश्लेषण रासायन में भी इनका काफी अधिक उपयोग है।

कीलेट प्रकार के अनेक कार्बानिक संलग्न बहुत संक्रमण धातुओं के धनायनों के लिये बहुत संवेदनशील और विशिष्ट अभिकर्मक होते हैं। इनमें उदाहरणतः डाईमिथिल ग्लाइऑक्सिम होती है जो Ni^{2+} तथा Pd^{2+} आयनों के लिये अभिकर्मक के रूप में ल० चुगाएव ने प्रस्तुत की थी।



लेव अलेक्सान्द्रोविच चुगाएव
(1873 — 1922)

लेव अलेक्सान्द्रोविच चुगाएव एक सोवियत रसायनज्ञ हैं। इनका जन्म मॉस्को में हुआ था; 1895 में उन्होंने मॉस्को विश्वविद्यालय से स्नातक की डिग्री प्राप्त की। 1904-1908 वे मॉस्को उच्चतर तकनीकी कॉलेज में प्रोफेसर के पद पर थे तथा 1908-1922 तक पेट्रोग्राड विश्वविद्यालय में आकार्बनिक रसायन तथा उन्ही दिनों (1909) से पेट्रोग्राद तकनीकी संस्थान में कार्बानिक रसायन के प्रोफेसर थे। उनकी मुख्य रुचि संक्रमण धातुओं विशेषकर प्लैटिनम ग्रुप धातुओं के, मिश्रित यौगिकों के रासायन में थी। उन्होंने कई नए मिश्रित यौगिकों की खोज की जो व्यवाहरिक एवं सैद्धांतिक रूप से महत्व रखते हैं। मिश्रित यौगिकों के आन्तरिक क्षेत्र में पाँच या छः सदस्य वाले रिंग की अत्याधिक स्थायित्वता तथा प्लैटिनम (IV) के अम्लीय–क्षारीय गुणों की विशेषता की ओर ध्यान देने वाले वे सर्वप्रथम वैज्ञानिक थे। विश्लेषण रासायन में कार्बानिक अभिकर्मकों के उपयोग के प्रारम्भिकों में से एक वे थे। चुगाएव ने सोवियत संघ में प्लैटिनम तथा प्लैटिनम धातु की खनन उद्योग एवं उद्योग के विकास और संघटन में भी काफी कार्य किया। उन्होंने अकार्बानिक रसायनज्ञों के एक विशाल सोवियत स्कूल का संघटन किया जो मिश्रित यौगिक रासायन का अध्ययन करता है।

कीलेट यौगिकों का प्राकृति में भी काफी अधिक महत्व है। उदाहरणतः हीमोग्लो-

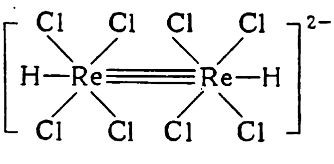
ाना एक सम्मिश्र हेमे–से बनी होती है जो एक प्रोटीन–ग्लोबिन से आबन्धित होता है। हेमे में केन्द्रीय आयन Fe^{2+} है जिसके चारों ओर नाइट्रोजन के चार परमाणु समन्वय होते हैं जो चक्रीक ग्रुपों के साथ एक मिश्रित संलग्नी से संबन्धित होते हैं। उत्क्रमणीय रूप से हीमोग्लोबिन आक्सीजन को आकृष्ट करके फुफ्फुसों से रूधिर नालिकाओं की मदद से सभी ऊतकों तक ले जाती है। क्लोरोफिल, जो वनस्पतियों में प्रकाश संश्लेषण प्रक्रिया में भाग लेती है, की भी ऐसी संरचना होती है, लेकिन इसका केन्द्रीय आयन Mg^{2+} है।

मिश्रित यौगिकों की ऊपर बताई गई सभी कक्षाओं में केवल एक केन्द्रीय परमाणु होता है अर्थात यह एकल नाभिकीय हैं। ऐसे भी सम्मिश्र मिलते हैं जिनकी संरचना अधिक जटिल होती है, जिनमें दो या अधिक केन्द्रीय परमाणु समान या विभिन्न तत्वों के होते हैं। इन सम्मिश्रों को बहुनाभिकीय कहते हैं।

बहुनाभिकीय सम्मिश्रों की भी कई प्रकारें हैं।

पुल परमाणु या परमाणुओं के ग्रुपों वाले सम्मिश्र। इसके उदाहरण हैं क्लोरीन के पुल परमाणुओं के साथ कॉम्प्लेक्स —$\ddot{\underset{..}{Cl}}$: → (क्लोरो-) तथा ऑक्सीजन —$\ddot{\underset{..}{O}}$— (ऑक्सो–), तथा पुल ग्रुप के साथ —N: → (H ऊपर, H नीचे) (ऐमीनो-) और —O: → (H ऊपर) (हाइड्रॉक्सो-) उदाहरणतः, सम्मिश्र $[Cr(NH_3)_5-OH \rightarrow (NH_3)_5Cr]Cl_5$ एक द्विनाभिकीय है जिसमें एक पुल हाइड्रॉक्सो ग्रुप है। द्वितीय Al_2Cl_6 (देखिए पृष्ठ 355) भी ऐसे ही यौगिकों में से एक है।

गुच्छ सम्मिश्र–यहाँ धात्विक परमाणु परस्पर प्रत्यक्ष रूप से आबन्धित होते हैं। उदाहरणतः डिमर $(CO)_5Mn-Mn(CO)_5$, $[Re_2H_2Cl_8]^{2-}$ में। अन्तिम यौगिक में रीनियम परमाणु के बीच एक त्रि–आबन्ध हैं:



समबहुल तथा विषमबहुलक अम्ल बहुनाभिकीय यौगिकों में आते हैं।

जब ऑक्सीजन पुलों के मूल्य पर समान ऑक्सी-अम्ल के दो या अधिक अम्लीय अवशेष परस्पर मिलते हैं तो समबहुल अम्ल प्राप्त होते हैं। इनमें डाइक्रोमिक–$H_2Cr_2O_7$, डाइफ़ॉस्फ़ोरिक $H_4P_2O_7$, टेट्राबोरिक–$H_2B_4O_7$ अम्ल सम्मिलित है तथा पॉलिसिलिसिक अम्ल भी इन्हीं में आता है, जो सिलिकेट का आधार बनाता है।

विषम बहुलक अम्लों में कम से कम दो भिन्न अम्ल या ऑनसाइड (अधातु या धातु के अवकलज) और जल की काफ़ी अधिक मात्रा (30 अणुओं तक) होती है। विश्लेषण रसायन में निम्न विषमबहुलक अम्ल काफी महत्व रखते हैं:

$$H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot nH_2O$$ — फॉस्फोमॉलिब्डिक

$$H_2PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$$ — फॉस्फोटंग्स्टिक

$$H_4SiO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot nH_2O$$ — सिलीकोमॉलिब्डिक

$$H_2SiO_4 \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$$ — सिलीकोटंग्स्टिक

कुछ ऐसे कॉम्प्लेक्स भी ज्ञात हैं जिनमें समन्वय केन्द्र एक ऋणायन है। ये वे पॉलिहैलाइड हैं जिनमें ऋणायन $[I \cdot xI_2]^-$ (जहाँ x का मान 1 से 4 तक है) या $[Br \cdot xBr_2]^-$, (जहाँ x 1 या 2) मिश्रित पॉलिहैलाइड ऋणायन भी विद्यमान हैं जैसे $[I \cdot Br_2]^-$ तथा $[I \cdot Cl_2]^-$। इनके निर्माण में मुख्य भूमिका ध्रुवण निभाता है: ऋणायन E^- तथा अणु E_2 के बीच ध्रुवण आन्तरिक क्रिया जितनी तीव्रता से होगी, उतना ही यह सम्मिश्र स्थायी होगा। यही कारण है कि पॉलिआयोडाइड सर्वाधिक स्थायी यौगिक है (I_2 के अणु शीघ्रता से ध्रुवण कर देते हैं), जब की पॉलिफ्लोराइड को अभी प्राप्त नहीं किया गया है। विलयन में

$$I_3^- \rightleftharpoons I^- + I_2$$

संतुलन के कारण एक पॉलिआयोडाइट का विलयन स्वतंत्र आयोडीन के गुण प्रदर्शित करता है।

मिश्रित यौगिकों को नाम देने की अनेक विधियाँ हैं जिसमें परम्परागत विधि भी सम्मिलित है इनके नाम खोज करने वाले रसायनज्ञों के नाम पर आधारित किये जाते हैं। इस विधि में, हालाँकि, वैज्ञानिकों के प्रति काफी सम्मान प्रदर्शित होता है, लेकिन उनके नामों को याद रखना काफी कठिन कार्य हो जाता है। हम यहाँ कुछ मुख्य मिश्रित यौगिकों की नामपद्धति दे रहे हैं जो शुद्ध और व्यवहारिक रासायन अन्तर्राष्ट्रीय संध के प्रस्ताव पर आधारित हैं।

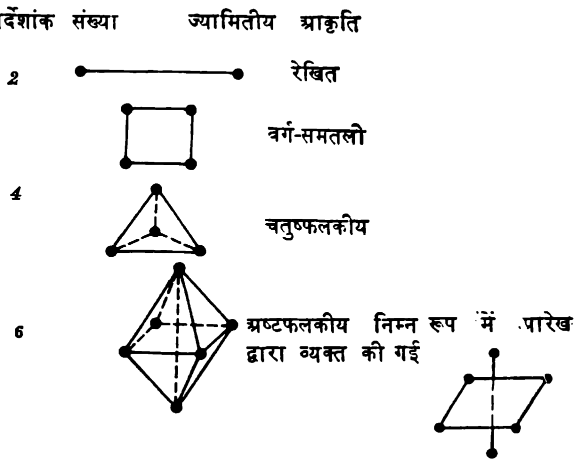
एक मिश्रित ऋणायन का नाम आन्तरिक क्षेत्र के संयोजन को सूचित करते हुए आरम्भ होता है।

अन्तिम में, सर्वप्रथम ऋणायनों के नाम लिखे जाते हैं तथा उसके बाद उनके लातिनी नामों के अन्त में "o" लगा दिया जाता है। इसके उदाहरण हैं Cl^- — क्लोरो, CN^- — सायनो, SO_3^{2-} — सल्फिटो तथा OH^- — हाइड्रोऑक्सो। इसके पश्चात् निष्क्रिय संलग्नी के नमा रखे जाते हैं। इनमें से सर्वाधिक साधारण संलग्नियों के साधारण नाम होते हैं, जैसे कि ऐम्मीन समन्वय अमोनिया के लिये, तथा ऐक्वा — जल के लिये। समान संलग्नी की संख्या ग्रीक मोनो — एक के लिये जिसे (प्राय: नहीं लिखा जाता है) डाइ — (2) के लिये, ट्राई (3) के लिये, टेट्रा — 4 के

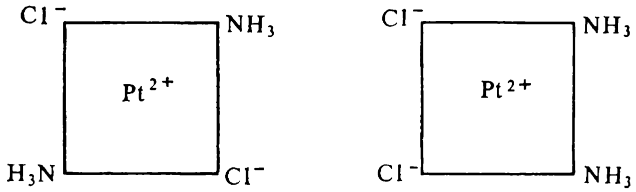
...ना, पेन्टा – (5) के लिये तथा हेक्सा – (6) के लिये। इसके पश्चात् केन्द्रीय परमाणु का नाम लिखा जाता है, और इसकी उपचयन अवस्था को कोष्ठक में रोमन अंक द्वारा लिखा जाता है। केन्द्रीय परमाणु के अन्त में – ऐट लागा दिया जाता है, यथा Fe, Cu, Sn, Pb तथा Ag के लिये लातिनी नाम उपयोग किये जाते हैं। इस सम्मिश्र के भाग को एक शब्द के रूप में लिखा जता है और उपचमन अवस्था भी इस शब्द का एक भाग बनाती है। बाहरी क्षेत्र के धनायनों के नाम सम्मिश्र के नाम से पहले आते हैं, तथा बाहरी क्षेत्र के ऋणायनों के नाम इसके बाद आते हैं। केन्द्रीय परमाणु की उपचयन अवस्था वैद्युत अपघटय के लिये नहीं सूचित की जाती है क्योंकि इसे सम्मिश्र की वैद्युत निष्क्रियता से एक विशेष विधि द्वारा ज्ञात किया जाता है। यदि केन्द्रीय परमाणु एक धनायन का भाग होता है, तो इस तत्व का साधारण नाम लिखा जाता है और कोष्ठक में इसकी उपचयन अवस्था लिखी जाती है। मिश्रित यौगिकों के नामों के कुछ उदाहरण निम्न हैं:

$K_3[Fe(CN)_5NH_3]$ – पोटैशियम पेन्टासायनेऐम्मीनफेरेट (III)
$(NH)_2[Pt(OH)_2Cl_4]$ – अमोनियम डाइहाइड्रोऑक्सीटेट्राक्लोरोप्लैटिनेट (IV)
$[Cr(H_2O)_3F_3]$ – ट्राइफ्लुओरोट्राइऐक्वोक्रोमियम
$[Co(NO_2)_2Cl(NH_3)_3]$ – डाइनाइट्रोक्लोरोट्राइऐम्मीनकोबॉल्ट
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ – डाइक्लोरोटेट्राऐम्मीनप्लैटिनम (IV) क्लोराइड
$[Ag(NH_3)_2]Cl$ – डाइऐम्मीनरजत क्लोराइड (I)

91. **आकाशीय संरचना तथा समावयवता.** केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर आकाश में समान संलग्नी सममित रूप से व्यवस्थित होते हैं। सम समन्वय संख्याएँ 2, 4, 6 अधिक देखने में आती हैं। निम्न ज्यामितीय आकृतियाँ इनके सदृश हैं:

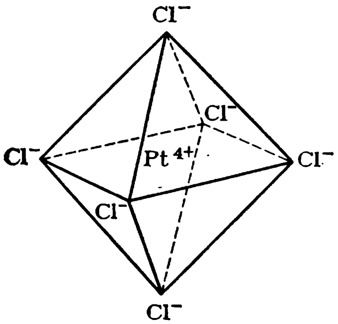


मिश्रित यौगिकों की आकाशीय संरचना के बारे में सही विचार सर्वप्रथम अ० वेरनेर ने प्रस्तुत किये। उन्होंने, आरम्भ में, एक सामिश्र में दो या अधिक विभिन्न संलग्नियों की उपस्थिति में प्रायोगिक रूप से प्राप्त की गई समावयवों की संख्या की तुलना एक अनुमानित आकृति में समावयवों की सम्भव संख्या के साथ की। उदाहर-



चित्र 52. $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ समावयवीं की आकाशीय संरचना :
a– ट्रान्स-समावयवी ; b – सिस-समावयवी।

णतया, समन्वय संख्या 4 और चतुष्फलकीय आकृति के लिये केन्द्रीय परमाणु के सापेक्ष संलग्नियों की सभी स्थितियाँ तुल्य हैं। अतः $[MA_2B_2]$ प्रकार के चतुष्फलकीय सम्मिश्रों में (जहाँ M केन्द्रीय परमाणु है तथा A और B संलग्नी हैं) में कोई समावयवी नहीं है। उदाहरणतः $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ दो समावयवी स्वरूपों में मिलता है, जिनमें रंग, विलेयता, द्विध्रुव आघूर्ण,, अपक्रांतिकता तथा निर्माण की विधियाँ भिन-भिन्न हैं। इस से यह निष्कर्ष निकला कि संलग्नी केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर वर्ग में स्थित होते हैं, क्योंकि केवल इसी आकृति के लिये ही $[MA_2B_2]$ प्रकार के यौगिकों में दो समावयवी होने चाहिये। सम्मिश्र $[Pt(NH_3)_3Cl_2]$ के एक समावयवी में क्लोरीन के परमाणु विकर्णतः सम्मुख हैं (टान्सआइसोमर), तथा दूसरे समावयवी में ये एक दूसरे के संलग्न हैं (सिस–आइसोमर) (चित्र 52)।

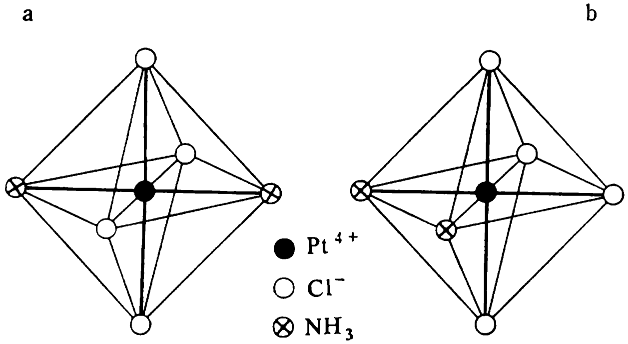


चित्र 53. सम्मिश्र आयन $[PtCl_6]$ की आकाशीय संरचना।

विभिन्न घटकों की सँख्या में वृद्धि होने से समावयवीयों की सँख्या में वृद्धि होती है, [MABCD] के यौगिकों के लिये जिनकी आकृति वर्ग–समतली होती है, तीन समावयव भी सम्भव हैं।

समन्वय संख्या 6 वाले मिश्रित यौगिकों की समावयवता के अध्ययन के समय वेरनेर इस निष्कर्ष पर पहुँचे कि इस स्थिति में संलग्नी केन्द्रीय आयन के चारों ओर सममित रूप से व्यवस्थित होने चाहिये, और एक नियमित अष्टफलक चाहिये (चित्र 53)।

यदि सभी समन्वय ग्रुप समान हैं, जैसा चित्र में दिखाया गया है, तो, स्वाभाविकतया, ग्रुपों का पारस्परिक विनिमय सम्मिश्र की संरचना को परिवर्तित नहीं कर पायेगा। लेकिन यदि ग्रुप भिन्न है, तो उनकी क्रम-व्यवस्था भिन्न हो सकती है, और इस कारणवश् समावयवी बन सकते हैं। वस्तुतः, प्रयोगों द्वारा सिद्ध किया जा चुका है, कि उदाहरणतः $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ यौगिक, (जिसमें प्लैटिनम की समन्वय संख्या 6 है), दो समावयव स्वरूपों में विद्यमान है जो एक दूसरे से रंग और अन्य गुणों के आधार पर भिन्न हैं। वेरनेर के अनुसार इन समावयवों की संरचना का आरेख चित्र 54 में दिया गया है। एक स्थिति में NH_3 के अणु अष्टफलक के विकर्णतः सम्मुख कोनों पर स्थित हैं (ट्रान्स-आइसोमर), तथा अन्य स्थिति में वे



चित्र 54. $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ के समावयवी की आकाशीय संरचना :
a (बायां) – ट्रान्स-समावयवी ; b (दायां) – सिस-समावयवी।

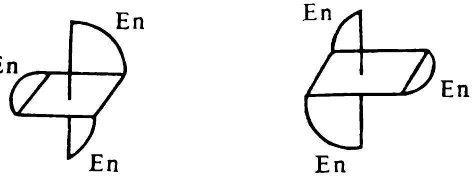
संलग्नी कोनों पर स्थित हैं (सिसआइसोमर)। अनेक सम्मिश्रों में ऐसी आकाशीय समावयवता (जिसे त्रिविम समावयवता कहते हैं) जिसमें आन्तरिक क्षेत्र में 6 संलग्नी होते हैं।

6 समन्वय संख्या वाले सम्मिश्र की अष्टफलकीय संरचना का वेरनेर का अनुमान बहुत ही उत्तम रूप से क्रमशः यौगिकों के क्रिस्टलों x-किरण के विश्लेषण द्वारा सिद्ध हुआ। चित्र 55 में मिश्रित लवण $K_2[PtCl_6]$ की क्रिस्टलीय जालिका दिखाई गई है। इसमें मिश्रित आयन $[PtCl_6]^{2-}$ घन के पृष्ठ के कोनों तथा केन्द्रों में स्थित हैं, तथा सम्मिश्र में क्लोराइड आयन एक नियमित अष्टफलक के कोनों पर स्थित है। अतएव, $[PtCl_6]^{2-}$ आयन न केवल विलयनों में सही वने रहते हैं, बल्कि एक क्रिस्टलीय जालिका में स्वतंत्र संरचनात्मक इकाई भी हैं।

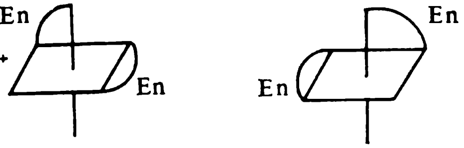
दर्पण (दृश्य) समावयवता, जिसकी चर्चा पृष्ठ 154 पर की गई थी, और उदाहरण के रूप में कार्बनिक यौगिक प्रयोग किया गया था, भी ज्यामितीय समावयवता में गिना, जा सकता है। उदाहरणतः, सम्मिश्र $[CoEn_3]Cl_3$ (यहाँ En का

अर्थ है एथिलिन डाईऐम्मीन) और दो दर्पण प्रतिध्रुवों में स्थित हैं: $[CoEn_2Cl_2]Cl$ ।

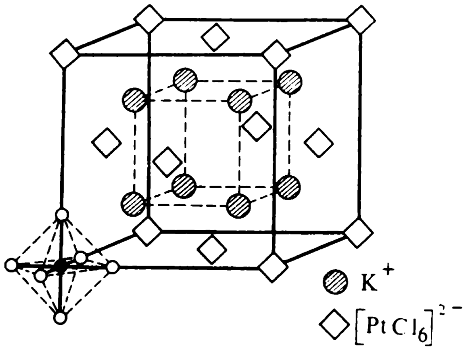
$[CoEn_3]^{3+}$



цис-$[CoEn_2Cl_2]^+$



समावयवता के अतिरिक्त मिश्रित यौगिकों की समावयवता की अन्य प्रकारें भी ज्ञात हैं, जो आन्तरिक क्षेत्र में संलग्नीयों की विभिन्न स्थितियों एवं आबन्धों के द्वारा होती हैं। उदाहरणत:, जलयोजित समावयवता उस समय घटती है जब आन्तरिक



चित्र 55. $K_2[PtCl_6]$ की क्रिस्टलीय जालिका।

क्षेत्र से बाहरी क्षेत्र में जल गुजरता है, जैसे $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ और $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ । $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ में सम्मिश्रों का रंग नीला-बैंगना से $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ हल्के हरे में परिवर्तित हो जाता है (पृष्ठ 380 देखिये)।

आयनन समावयवता आन्तरिक तथा बाह्य क्षेत्रों में आयनों के विभिन्न विस्तारण के फलस्वरूप स्थान लेती है, जैसे $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$, $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$, $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$, तथा $[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$ ।

समावयवता एक सम्मिश्र कारक से दूसरे सम्मिश्र कारक में संलग्नियों के संक्रमण के फलस्वरूप होती है: $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ तथा $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$ ।

मिश्रित यौगिकों में बहुलक भी होते हैं। उदाहरणतः, समावयवी सिस- और ट्रान्स-एकलक $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, द्विलक $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, $[Pt(NH_3)_3Cl]$ $[Pt(NH_3)_3Cl_3]$, तथा त्रिलक $[Pt(NH_3)_3Cl]_2 \cdot [PtCl_4]$ – सभी $PtCl_2 \cdot 2\,NH_3$ संयोजन के सदृश है।

92. **मिश्रित यौगिकों में रासायनिक आबन्ध की प्रकृति.** प्रथम सन्निकरण में अनेक मिश्रित यौगिकों के निर्माण का कारण केन्द्रीय धात्विक ऋटणायन तथा धनायनों या संलग्निओं के ध्रुवी अणुओं के बीच स्थिर वैद्युत आकर्षण कहा जा सकता है। समान आवेशित (या ध्रुवी अणुओं के लिये समान अभिविन्यस्त) संलग्निओं के बीच स्थिर वैद्युत प्रतिकर्षण बल, आकर्षण बलों के अतिरिक्त, अपना प्रभाव डालता है। इसके परिणामस्वरूप, परमाणुओं के (आयनों के) सबसे स्थायी ग्रुप बनते हैं, जिनका ऊर्जा विभव न्यूनतम होता है।

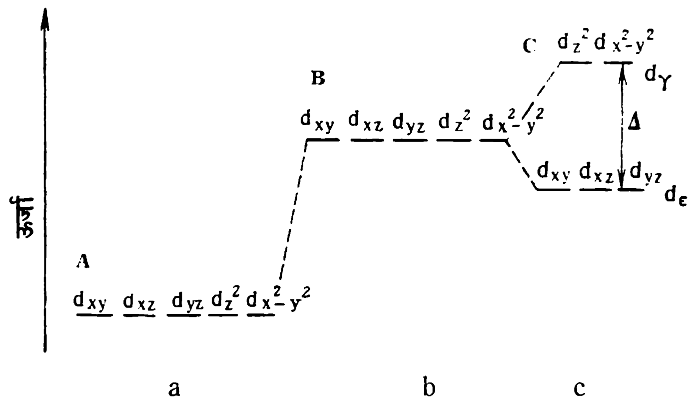
इस प्रकार के स्थिर वैद्युत मॉडल पर आधारित गुणात्मक परिकलन सर्वप्रथम व० कोसेल तथा अ० मेगनॅस ने किये थे। उन्होंने आयनों को अविकृत गोलों के रूप में माना तथा उनकी पारस्परिक क्रिया के घटने को कूलॉन नियम के अनुसार माना। इन परिकलनों के परिणाम काफी संतोषजनक रूप से यह सिद्ध करते हैं कि केन्द्रीय आयन के आवेश पर समन्वय संख्या निर्भर किस प्रकार करती है। हालाँकि साधारण स्थिर वैद्युत सिद्धांत सम्मिश्र बनाने में वरणक्षमता या (विशिष्टता) का कारण नहीं समझाता है, क्योंकि यह केन्द्रीय परमाणु की प्रकृति तथा सलग्नियों की प्रकृति और उनके इलेक्ट्रानी कोशों की संरचना के गुणों पर ध्यान नहीं देता है। इन विशेषताओं को ध्यान में रखने के लिये स्थिर वैद्युत सिद्धांत में ध्रुवण विचार भी सम्मिलित किये गये (देखियें भाग 1. विभाग 46), जिनके अनुसार मिश्रणों के बनने में केन्द्रीय परमाणु के रूप में छोटे तत्त्वों के बहुआवेशित ऋणायन भाग लेते हैं, जो तीव्र ध्रुवण प्रक्रिया करते हैं, तथा संलग्नियों के रूप में, विशाल शीघ्रता से ध्रुवण करने वाले आयन या अणु भाग लेते हैं। इस स्थिति में, केन्द्रीय परमाणु और संलग्नियों के इलेक्ट्रानी कोशों की विकृति हो जाती है, जिसके कारण उनमें पारस्परिक प्रवेश होता है। यही वह कारण है, जिससे आबन्ध और अधिक दृढ़ हो जाते हैं।

ध्रुवण विचारों के द्वारा मिश्रित यौगिकों के स्थायित्व, अम्लीय, क्षारीय तथा उपचयन गुणों को समझा जा सका, लेकिन उनके कई गुणों का कारण अभी तक अज्ञात हैं। उदारणतया, स्थिरवैद्युत सिद्धाँत के दृष्टिकोण से 4 समन्वय सँख्या वाले सभी सम्मिश्रों की संरचना चतुष्फलकीय होती है, क्योंकि संलग्नियों का न्यूनतम पारस्परिक प्रतिकर्षण इस सरचना के सदृश होता है। वस्तुतः, जैसा कि हमें पहले से ज्ञात है, ऐसे कुछ सम्मिश्रों, उदाहरणतया, जो प्लैटिनम (II) द्वारा बने हों, की संरचना वर्ग-समतली होती है। सम्मिश्र यौगिकों की अभिक्रियाओं की विशेषताएँ, उनके चुम्बकीय गुण, और वर्ण स्थिर-वैद्युत सिद्धाँत द्वारा समझना असम्भव है केवल

परमाणुओं एवं अणुओं की संरचना के बारे में क्वांटमयांत्रिकीय विचारों के आधार पर ही सम्मिश्र यौगिकों के गुणों और संरचना का अधिक यथातथ्य एवं संपूर्ण वर्णन प्राप्त किया जा सकता है।

वर्तमान समय में, सम्मिश्र यौगिकों की संरचना का क्वान्टम–यांत्रिकीय वर्ण करने की अनेक विधियाँ हैं।

क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत (या संलग्नी क्षेत्र सिद्धांत) केन्द्रीय आयन और संलग्नियों के बीच अन्योन्याक्रिया की स्थिर-वैद्युत प्रकृति के विचारों पर आधारित है। हालाँकि, सरल आयनी सिद्धांत के विपरीत यहाँ ध्यान d कक्षकों की विभिन्न आकाशीय क्रम-व्यवस्था पर, (दे चित्र 20, भाग 1, पृ० 96), और संलग्नियों के इलेक्ट्रानी अभ्रों

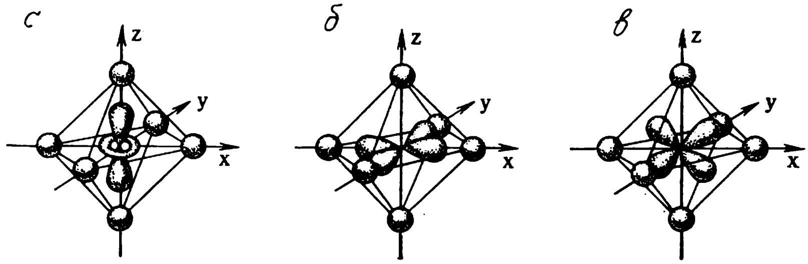


चित्र 56. केन्द्रीय आयन d-कक्षकों के ऊर्जा स्तर:
a – स्वतंत्र आयन; b – कल्पित गोलाकार क्षेत्र में आयन; c – संलग्नी के अष्टफलकीय क्षेत्र में आयन।

से प्रतिकर्षण के कारण केन्द्रीय परमाणु के d इलेक्ट्रानों की ऊर्जा में सम्बंधित विभिन्न परिवर्तनों पर दिया जाता है।

आइये, केन्द्रीय आयनी d कक्षक की अवस्था देखें। स्वतंत्र आयन में, प्रत्येक पाँच d कक्षकों में इलेक्ट्रानों की ऊर्जा समान होती है (चित्र 56, a)। हम यह अनुमान करेंगे कि संलग्नी केन्द्र में केन्द्रीय आयन को रखते हुये एक नियमित गोलाकार स्थिर-वैद्युत क्षेत्र बनाएँगे। इस परिकाल्पित स्थिति में, संलग्नियों के प्रतिकर्षण प्रभाव के मूल्य पर, d-कक्षकों की ऊर्जा का मान समान रूप से बढ़ता है, अर्थात् जहाँ तक ऊर्जा का सम्बन्ध है, तो सभी d कक्षक तुल्य रहते हैं (चित्र 56, b)। हालाँकि, वस्तुतः, भिन्न d कक्षकों पर संलग्नियों का प्रभाव भिन्न होता है: जब एक कक्षक संलग्नी के समीप होता है, तो इसमें स्थित इलेक्ट्रान की ऊर्जा उस स्थिति की तुलना में काफी अधिक बढ़ जाती है, जब संलग्नी और कक्षक के बीच की दूरी अधिक होती है। उदाहरणतया, केन्द्रीय आयन के चारों ओर संलग्नियों की अष्टफलकीय

क्रम – व्यवस्था होने पर, संलग्नियों की ओर आमुख d_z^2 और $d_{x^2-y^2}$ कक्षकों के इलेक्ट्रान अधिकतम प्रतिकर्षित होते हैं (चित्र 57 a, तथा a); इसीलिये परिकल्पित गोलाकार क्षेत्र की तुलना में इनकी ऊर्जा अधिक होगी। विलोमतः, d_{xy}, d_{xz} और d_{yz} कक्षक संलग्नियों के बीच आमुख है (चित्र 57, b) ताकि यहाँ इलेक्ट्रानों की ऊर्जा गोलाकार क्षेत्र की तुलना में कम होगी। अतएव, केन्द्रीय आयन का d स्तर संलग्नियों के अष्टफलकीय क्षेत्र में दो ऊर्जा स्तरों में बँट जाता है (चित्र 56, c) – एक उच्चतर स्तर, जो d_{z^2} और $d_{x^2-y^2}$ कक्षकों के सदृश हैं (इन्हें प्रायः d_γ या ε_g द्वारा लिखा जाता है) तथा एक निम्नतर स्तर जो d_{xy}, d_{xz}, तथा d_{yz} कक्षकों के सदृश है (इन कक्षकों को d_ε या t_{2g} द्वारा लिखा जाता है)।



चित्र 57. संलग्नी के अष्टफलकीय क्षेत्र में d_z^2(a), $d_{x^2-y^2}$ – (b), तथा d_{xz}(c) कक्षक।

d_γ और d_ε स्तरों की ऊर्जाओं के बीच अन्तर, जिसे क्रिस्टल-क्षेत्र विपाटन ऊर्जा कहते हैं, Δ प्रतीक द्वारा व्यक्त होता है। सम्मिश्र यौगिकों के अधिशोषण स्पेक्ट्रम द्वारा इसे प्रायोगिक रूप से निर्धारित किया जा सकता है। Δ का मान केन्द्रीय परमाणु की प्रकृति तथा संलग्नियों की प्रकृति पर निर्भर करता है: तीव्र क्षेत्र उत्पन्न करने वाले सलंग्नी ऊर्जा स्तरों का अधिक विपाटन करते हैं, अर्थात् Δ का मान अधिक हो जाता है।

विपाटन ऊर्जा के आधार पर संलग्नियों को निम्न क्रम में रखा गया है (स्पेक्ट्रो-रासायनिक श्रेणी*):

$$CO,\ CN^- > \text{ऐथिलीनडाइऐमीन (En)} > NH_3 > SCN^- >$$

तीव्र क्षेत्र। | सामान्य क्षेत्र |

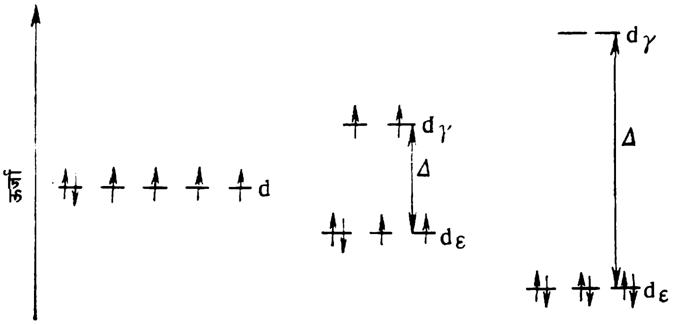
$$> H_2O > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > I^-$$

क्षीण क्षेत्र

*समान विपाटन ऊर्जा वाले संलग्नियों की पारस्परिक क्रम-व्यवस्था अन्य केन्द्रीय परमाणु पर जाते समय या केन्द्रीय परमाणु की उपचयन अवस्था में रूपांतरित होने पर थोड़ी-सी परिवर्तित हो सकती है।

सर्वाधिक तीव्र क्षेत्र उत्पन्न करने वाले संलग्नी श्रेणी के आरम्भ में होते हैं, तथा क्षीण क्षेत्र उत्पन्न करने वाले संलग्नी श्रेणी के अन्त में होते हैं।

केन्द्रीय आयन के इलेक्ट्रान d कक्षकों में इस प्रकार बँटे होते हैं ताकि न्यूनतम ऊर्जा के साथ विन्यास का निर्माण हो सके। इसे प्राप्त करने की दो विधियाँ हैं: या तो निम्न उर्जा के सदृश d_ε-कक्षकों पर इलेक्ट्रानों की स्थिति, या हुँड नियम के अनुसार सभी d-कक्षकों पर उनका नियमित विस्तारण (दे० भाग 1, पृ० 104)। यदि केन्द्रीय आयन में d-कक्षकों पर तीन से अधिक इलेक्ट्रान नहीं हैं, तो हुँड नियम के अनुसार ये d_ε निम्न ऊर्जा स्तर के कक्षकों में हैं। उदाहरणतया, Cr^{3+} आयन में, जिसके संयोजकता स्तर की $3d^3$ इलेक्ट्रानी आकृति है, तीनों d इलेक्ट्रानों में से प्रत्येक तीनों d_ε कक्षकों में से किसी एक कक्षक पर स्थित है।



चित्र 58. d-कक्षकों में CO^{3+} आयन के इलेक्ट्रानों का विस्तारण।

केन्द्रीय आयन के d-कक्षकों पर इलेक्ट्रानों की सँख्या अधिक होने पर स्थिति भिन्न हो जाती है। हुँड नियम के अनुसार इनकी स्थिति के कारण d_γ कक्षकों पर कुछ इलेक्ट्रानों के स्थानांतरण के लिये ऊर्जा का व्यय आवश्यक हो जाता है। दूसरी ओर, जब d_ε कक्षकों में इलेक्ट्रानों की अधिकतम संख्या स्थित होती है, तो हुँड नियम का उल्लंघन होता है, और इस प्रकार, उन कक्षकों में इलेक्ट्रानों के स्थानांतरण के लिये ऊर्जा का व्यय आवश्यक हो जाता है, जिनमें से प्रत्येक कक्षक में एक इलेक्ट्रान पहले से ही स्थित हो। अतएव, जब क्षेत्र क्षीण होता है, अर्थात् विपाटन ऊर्जा का मान निम्न होता है, तो d-इलेक्ट्रानों के लिये ऊर्जात्मक रूप से अधिक लाभकारी हो जाता है कि उनका विस्तारण d कक्षकों में नियमित प्रकार से हो (हुँड नियम के अनुसार); केन्द्रीय आयन अपनी स्पिन का मान उच्च बनाये रखता है, ताकि उच्च-स्पिन वाला अनुचुम्बकीय सम्मिश्र बन सके। जब क्षेत्र तीव्र होता है (विपाटन ऊर्जा का मान अधिक होता है), तो d_ε कक्षकों में इलेक्ट्रानों की

अधिकतम संख्या को समायोजित करना ऊर्जात्मक रूप से अधिक लाभकारी सिद्ध होता है; यहाँ एक निम्न स्पिन वाला प्रतिचुम्बकीय सम्मिश्र बनता है।

इस दृष्टिकोण से स्पष्ट है कि, उदाहरणतया, सम्मिश्र $[CoF_6]^{3-}$ अनुचुम्बकीय क्यों है, तथा सम्मिश्र $[Co(CN)_6]^{3-}$ प्रतिचुम्बकीय क्यों है। स्पेक्ट्रोरासायनिक श्रेणी में F^- तथा CN^- संलग्नियों की स्थिति से स्पष्ट है कि (ऊपर देखिये) काफी अधिक उच्च विपाटन ऊर्जा Δ F^- आयनों की अपेक्षा CN^- आयनों के सदृश होती है। इसीलिये, विचाराधीन सम्मिश्रों में केन्द्रीय Co^{3+} आयन के इलेक्ट्रान d-कक्षकों के बीच विस्तरित होते हैं, जैसा चित्र 58 में दिखाया गया है: $[CoF_6]^{3-}$ सम्मिश्र उच्च-स्पिन वाला सम्मिश्र है, तथा $[Co(CN)_6]^{3-}$ सम्मिश्र निम्न–स्पिन वाला सम्मिश्र है।

हम संलग्नियों की अष्टफलकीय क्रम-व्यवस्था (अष्टफलकीय समन्वय) वाले सम्मिश्रों पर प्रयुक्त किये गये क्रिस्टल–क्षेत्र–सिद्धांत का अध्ययन कर चुके हैं। समान दृष्टिकोण से विभिन्न (उदाहरणतया, चतुष्फलकीय) समन्वय वाले सम्मिश्रों के गुणों का भी हम अध्ययन कर सकते हैं।

क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धाँत की मदद से सम्मिश्र यौगिकों के न केवल चुम्बकीय गुणों को, अपितु उनके विशिष्ट वर्ण को भी समझा जा सकता है। जैसे, $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ सम्मिश्र में Ti^{3+} आयन का एक d-इलेक्ट्रान है (इसकी इलेक्ट्रानी आकृति d^1 है)। निम्नतम (अनुत्तेजित) अवस्था में यह इलेक्ट्रान d_ε-कक्षकों में से एक कक्षक में स्थित है, लेकिन निश्चित ऊर्जा व्यय होने पर ($\Delta = 238$ की० जू०/मोल) यह उत्तेजित हो सकता है और d_γ-कक्षक में आ सकता है। इस संक्रमण में अवशोषित प्रकाश का तरंग–दैर्ध्य तथा इस ऊर्जा का सदृश तरंग–दैर्ध्य 500 ना० मी० है। इसी से ही $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ सम्मिश्र के बैंगनी वर्ण का कारण स्पष्ट होता है। इस दृष्टिकोण से देखने पर यह समझ में आता है कि Cu^+, Ag^+, Zn^{2+}, तथा Cd^{2+} द्वारा बने सम्मिश्र, साधारणतया, वर्णहीन होते हैं: ये आयन d^{10} इलेक्ट्रानी आकृति के होते हैं, ताकि सभी d-कक्षक पूर्ण हो जायें और d_ε- से d_γ- कक्षक में इलेक्ट्रानों का संक्रमण असम्भव हो जाये। हालाँकि, Cu^{2+} आयन रंजित सम्मिश्र बनाता है: यह d^9 इलेक्ट्रानी आकृति का है ताकि एक d_ε इलेक्ट्रान उत्तेजित होकर d_γ कक्षक में प्रवेश कर सके।

यद्यपि, क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धाँत की मदद से सम्मिश्र यौगिकों के चुम्बकीय, चाक्षुष, और कुछ अन्य गुणों को सफलतापूर्वक समझा जा सका, लेकिन स्पेक्ट्रो-रासायनिक श्रेणी में संलग्नियों की स्थिति, तथा कुछ निश्चित सम्मिश्रों, जैसे "सैन्डविच" यौगिक – डाइबेन्जीन-क्रोमियम $Cr(C_6H_6)_2$, फेरोसीन $Fe(C_5H_5)_2$ तथा इनके समरूप – के निर्माण का तथ्य समझने में असफलता प्राप्त हुई, इसका कारण यह है कि क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धाँत में केन्द्रीय आयन पर संलग्नियों के प्रभाव पर ध्यान

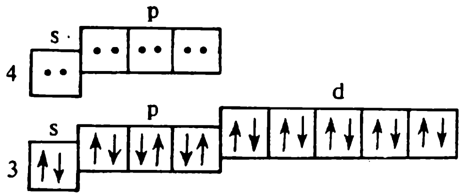
दिया गया है, लेकिन केन्द्रीय ग्रायन के साथ रासायनिक ग्राबन्धों के निर्माण में संलग्नी इलेक्ट्रानों के भाग पर ध्यान नहीं दिया गया है। यही कारण है कि क्रिस्टल क्षेत्र मिद्धाँत का प्रयोग मुख्यत: उन सम्मिश्र यौगिकों तक सीमित है, जिनमें केन्द्रीय परमाणु ग्रौर संलग्नियों के बीच ग्राबन्धों की प्रधानत: ग्रायनी प्रकृति है।

संयोजकता ग्राबन्ध विधि – यह विधि सम्मिश्र यौगिकों पर प्रयुक्त किये जाने के संदर्भ में उन्हीं धारणाग्रों पर ग्राधारित है, जिन पर यह साधारण यौगिकों में ग्राधारित है (दे० भाग 1, विभाग 39–44)। इस तथ्य पर भी ध्यान दिया जाता है कि सम्मिश्र में रासायनिक ग्राबन्धों का दाता-ग्राही उद्गम है, यानी इन ग्राबन्धों का निर्माण किसी एक ग्रन्योन्य-क्रियान्वित परमाणुग्रों के एक ग्रयुग्मित इलेक्ट्रानी युगल ग्रौर ग्रन्य परमाणु के स्वतंत्र कक्षक के मूल्य पर होता है। ग्राइये, इस दृष्टिकोण से कुछ निश्चित सम्मिश्र यौगिकों की संरचना का ग्रध्ययन करें।

ग्रमोनिया ग्रणु में, नाइट्रोजन परमाणु sp^3-संकरण स्थिति में है, तथा इसके एक संकर कक्षक में एक ग्रयुग्मित इलेक्ट्रानी युगल है। ग्रत:, H^+ ग्रायन के साथ NH_3 ग्रणु की दाता-ग्राही ग्रन्योन्य क्रिया के परिणामस्वरूप चतुष्फलकीय ग्राकृति वाला NH_4^+ ग्रायन बनता है। सम्मिश्र $[BF_4]^-$ ग्रायन की समान संरचना होती है: यहाँ इलेक्ट्रानी युगल का दाता ऋणायन F^- है, ग्रौर ग्राही BF_3 ग्रणु में बोरॉन परमाणु है, जिसके संयोजकता इलेक्ट्रानी स्तर में एक कक्षक ग्रपूर्ण है, ग्रौर सम्मिश्रण के समय sp^3 संकरण की स्थिति में ग्रा जाता है।

जिंक उपग्रुप के तत्त्वों के कुछ सम्मिश्रों की समान ज्यामितीय ग्राकृति है (चतुष्फलक)। उदाहरणतया, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ तथा $[HgI_4]^{2-}$। जैसे, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ में, एक 4s ग्रौर 4p-कक्षकों में जिंक ग्रायन संलग्नियों

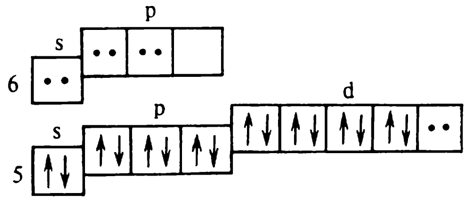
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$



के इलेक्ट्रानी युगलों को समायोजित कर लेता है (इन युगलों को सप्रतिबंध रूप से ग्रारेख में बिन्दुग्रों द्वारा लिखा जाता है)। यहाँ sp^3-संकरण स्थान लेता है जो चतुष्फलक के कोनों पर संलग्नियों की स्थिति के सदृश है (चतुष्फलकीय समन्वय)। 4 समन्वय संख्या वाले चार पूर्ण d कक्षकों Pt^{2+}, Pd^{2+} ग्रौर Au^{3+}) के साथ d तत्त्वों के ग्रायन एक $(n-1)d$ एक ns तथा दो np कक्षकों पर संलग्नियों के इलेक्ट्रानी युगलों को समायोजित करते हैं। उदाहरणतया, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$

न। हमारे पास निम्न हैं :

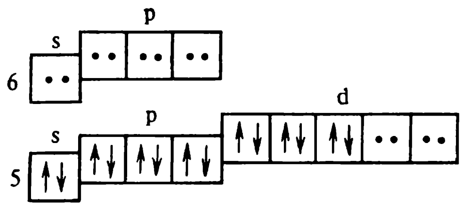
$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$



यहाँ स्थान लेने वाले dsp^2 संकरण में संलग्नी वर्ग के कोनों पर स्थित हैं (वर्गी समन्वय)। इस कारणवश्, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ तथा $[PtCl_4]^{2-}$ जैसे सम्मिश्रों की संरचना चतुः समन्वयी है।

d^2sp^3 संकरण और संलग्नियों की अष्टफलकीय क्रम-व्यवस्था समन्वय संख्या 6 के सदृश है। इस प्रकार का समन्वय, उदाहरणतया, प्लैटिनम (IV) सम्मिश्रों में होता है :

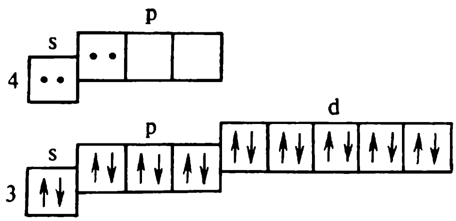
$[Pt(NH_3)_6]^{4+}$



ऐसा ही अष्टफलकीय समन्वय $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, एवं $[RhCl_6]^{3-}$ जैसे सम्मिश्रों में स्थान लेता है।

sp प्रकार का संकरण और संलग्नियों का रेखिल समन्वय 2 समन्वय संख्या के सदृश है। उदाहरणतया, $[Ag(NH_3)_2]^+$ में, हमारे पास निम्न हैं :

$[Ag(NH_3)_2]^+$



इन उदाहरणों से स्पष्ट है कि संयोजकता आबन्ध विधि द्वारा हम सफलतापूर्वक समन्वय संख्याओं के निश्चित मान, सम्मिश्र कणों की ज्यामितीय आकृतियाँ, तथा सम्मिश्र यौगिकों के चुम्बकीय गुणों में विभेद (प्रतिचुम्बकीयता और अनुचुम्बकीयता) का समझा जा सकता है। इस विधि द्वारा इनके कुछ गुणों के कारण को समझना (जैसे, अवशोषण स्पेक्ट्रा), सन्तोषजनक नहीं है। इसके अतिरिक्त, सम्मिश्र यौगिक

में संलग्नियों और केन्द्रीय परमाणु के बीच अन्योन्य-क्रिया के फलस्वरूप केवल संलग्नियों से इलेक्ट्रानों का संक्रमण ही नहीं होता है। ऐसे संलग्नी भी हैं, जो रिक्त कक्षकों, जैसे स्वतंत्र d-कक्षकों में (PF_3 अणु में या $SnCl_3^-$ आयन में), या अपूर्ण प्रतिआबन्धी कक्षकों में (C_2H_4, CO, एवं NO अणुओं में) धात्विक इलेक्ट्रान ग्रहण कर सकते हैं। ऐसे संलग्नी π-ग्राही, और केन्द्रीय परमाणु के साथ इनका आबन्ध π-दाता आबन्ध कहलाता है। हाल ही में ज्ञात किये गये अनेक सम्मिश्र यौगिकों की संरचना, उदाहरणत: "सैन्डविच" यौगिक (दे० ऊपर), संयोजकता आबन्ध विधि के दृष्टिकोण से नहीं समझी जा सकती है।

आण्विक कक्षक विधि – सम्मिश्र यौगिकों में आण्विक कक्षक उन्हीं नियमों के आधार पर बनते हैं तथा उनमें वही गुण होते हैं, जो कि द्विपरमाणुक अणुओं के कक्षकों के आण्विक में (दे० भाग 1, विभाग 45)। यहाँ विभेद यह है कि सम्मिश्र यौगिकों में आण्विक कक्षक बहुकेन्द्रीय विस्थानित कक्षक हैं, जैसा कि उदाहरणतया, बेन्जीन अणु में (दे० विभाग 53)।

वर्तमान समय में सम्मिश्र यौगिक संरचना की धारणा के अध्ययन की सर्वाधिक सफल एवं अग्रणीय विधि आण्विक कक्षक विधि है। विशेष रूप से, यह सफलतापूर्वक उपर्युक्त "सैन्डविच" यौगिकों की संरचना और गुणों को समझाती है, जैसे $Cr(C_6H_6)_2$ और $Fe(C_5H_5)_2$ सैन्डविच यौगिक जिनमें केन्द्रीय परमाणु चक्रिक कार्बनिक अणुओं के बीच है और उनके साथ विस्थापित आबन्धों द्वारा आबन्धित है। सम्मिश्र यौगिकों की संरचना को आण्विक कक्षक विधि द्वारा समझना इस विषय पर लिखी गई विशेष पुस्तकों में वर्णित किया गया है।

93. विलयनों में सम्मिश्र यौगिकों का स्थायित्व. हम पहले ही देख चुके हैं कि सम्मिश्र यौगिकों के बाहरी और आन्तरिक क्षेत्रों में उनके स्थायित्व के आधार पर काफ़ी अधिक भिन्नता है। बाहरी क्षेत्र में कण सम्मिश्र आयन के साथ मुख्यत: स्थिर वैद्युत बलों द्वारा आबन्धित हैं और जलीय विलयन में शीघ्रता से पृथक हो जाते हैं। इस वियोजन को प्राथमिक वियोजन कहते हैं। प्रबल वैद्युत अपघट्यों के वियोजन की भांति यह भी लगभग अन्तत: स्थान लेता है। आन्तरिक क्षेत्र में संलग्नी काफ़ी अधिक तीव्रता से केन्द्रीय परमाणु के साथ आबन्धित होते हैं और बहुत ही कम मात्रा में पृथक होते हैं। एक सम्मिश्र यौगिक के आन्तरिक क्षेत्र का उत्क्रमणीय अपघनट माध्यमिक वियोजन कहलाता है। उदाहरणत: $[Ag(NH_3)_2Cl]$ सम्मिश्र का वियोजन निम्न प्रकार लिखा जा सकता है

$$[Ag(NH_3)_2]Cl \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- \text{ — }$$

प्राथमिक वियोजन

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3 \text{ — }$$

माध्यमिक वियोजन

सम्मिश्र कण, केन्द्रीय आयन, और संलग्निओं के बीच संतुलन की विद्यमानता माध्यमिक वियोजन के लिए लाक्षणिक है। इस कथन की पुष्टि निम्न अभिक्रियाओं द्वारा की जा सकती है। यदि $[Ag(NH_3)_2]^+$ युक्त विलयन की अभिक्रिया एक क्लोराइड के विलयन के साथ की जाय, तो कोई अवक्षेप नहीं बनेगा, हालांकि सामान्य रजत लवणों के विलयनों में क्लोराइड डालने पर उनसे एक रजत क्लोराइड अवक्षेप पृथक हो जाता है। अमोनियम विलयन में रजत आयनों का सान्द्रण वस्तुतः इतना कम है कि यह क्लोराइड आयनों की अतिरिक्त मात्रा डाले जाने पर भीरजत क्लोराइड का विलेयता उत्पाद का लक्ष्यभूत मान $[K_{sp}(AgCl) = 1.8 \times 10^{-10}]$ निश्चित नहीं कर सकता है। लेकिन सम्मिश्र के विलयन में पोटाशियम आयोडाइड डाल दिए जाने पर एक रजत आयोडाइड अवक्षेप पृथक हो जाता है। इससे यह सिद्ध होता है कि विलयन में ऐसे रजत आयन हैं। यह बात महत्वपूर्ण है कि उनका सान्द्रण कितना अधिक या कम है, लेकिन यह अवक्षेप के निर्माण के लिए पर्याप्त है क्योंकि रजत आयोडाइड का विलेयता उत्पाद केवल 1×10^{-16} है, अर्थात् रजत क्लोराइड के विलेयता – उत्पाद की तुलना में बहुत ही कम है। ठीक इसी प्रकार ही, हाइड्रोजन सल्फ़ाइड के साथ अभिक्रिया के फलस्वरूप रजत सल्फ़ाइड Ag_2S का अवक्षेप प्राप्त होता है जिसका विलेयता उत्पाद 10^{-51} है।

इन अभिक्रियाओं के समीकरण को निम्न प्रकार लिखा जा सकता है:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + I^- \longrightarrow AgI \downarrow + 2NH_3$$
$$2[Ag(NH_3)_2]^+ + H_2S \longrightarrow Ag_2S \downarrow + 2NH_3 + 2NH_4^+$$

उपर्युक्त समीकरण के अनुसार $[Ag(NH_3)_2]^+$ आयनों का वियोजन, किसी क्षीण वैद्युत अपघट्यों के वियोजन की भांति, द्रव्यमान क्रिया के नियम के अनुसार होता है और क्रमशः सन्तुलन स्थिरांक के द्वारा व्यक्त किया जाता है, जिसे सम्मिश्र आयन का अस्थायित्व स्थिरांक कहते हैं

$$K_{\text{अस्थायी}} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = 6.8 \times 10^{-8}$$

अनेक सम्मिश्र आयनों के अस्थायित्व स्थिरांक काफ़ी विभिन्न होते हैं और एक सम्मिश्र के स्थायित्व का परिमाप हो सकते हैं। ऐसे अस्थायित्व स्थिरांक, जो आयनों और अणुओं का सान्द्रण व्यक्त करते हैं, "सान्द्रण-स्थिरांक" कहलाते हैं। आयनों और अणुओं की क्रियाओं को व्यक्त करने वाले अस्थायित्व स्थिरांक सान्द्रण स्थिरांकों की तुलना में अधिक परिशुद्ध होते हैं और विलयन के सान्द्रण और आयनी बल पर निर्भर नहीं करते हैं। अस्थायित्व स्थिरांकों की ये दो विभिन्न अभिव्यक्तियां तनु विलयनों की स्थिति में परस्पर मिल जाती हैं।

उपर्युक्त सूत्र से स्पष्ट है कि वियोजन उत्पादों का सान्द्रण जितना अधिक स्थायी होगा, उसका अस्थायित्व स्थिरांक उतना ही कम होगा। वे सम्मिश्र कण जो विलयनों में सर्वाधिक स्थायी होते हैं निम्नतम अस्थायित्व स्थिरांक रखते हैं। उदाहरणतः समान प्रकार के निम्न यौगिकों में :

	$[Ag(NO_2)_2]^-$	$[Ag(NH_3)_2]^+$	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$[Ag(CN)_2]^-$
$K_{\text{अस्थायी}}$	1.3×10^{-3}	6.8×10^{-8}	1×10^{-13}	1×10^{-21}

सम्मिश्रों का स्थायित्व $[Ag(NO_2)_2]^-$ से $[Ag(CN)_2]^-$ की ओर जाते समय बढ़ता है। $[Ag(CN_2)]^-$ आयन इतना स्थायी है कि सम्मिश्र लवण के विलयन में पोटाशियम आयोडाइड डालने पर भी सिल्वर आयोडाइड अवक्षेप पृथक नहीं होता है। लेकिन हाइड्रोजन सल्फाइड के साथ अभिक्रिया करने पर, चूंकि सिल्वर सल्फ़ाइड का विलेयता-उत्पाद नगण्य रूप से कम मान रखता है, इसलिये सिल्वर सल्फ़ाइड का अवक्षेप प्राप्त हो जाता है।

पिछले कुछ समय से सम्मिश्र यौगिकों की विलेयता को व्यक्त करने के लिए अस्थायित्व स्थिरांक के स्थान पर इसके प्रतिलोम, जिसे स्थायित्व स्थिरांक कहते हैं, को अधिक प्रयुक्त किया जाता है। उदाहरणतः $[Ag(NH_3)_2]^+$ आयन के लिए स्थायित्व स्थिरांक निम्न है :

$$K_{\text{स्थिर}} = \frac{1}{K_{\text{अस्थिर}}} = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

अब तक हम अन्त उत्पादों में एक सम्मिश्र के वियोजन से सम्बन्धित अस्थायित्व और स्थायित्व सर्वांगीण स्थिरांकों का अध्ययन कर रहे थे। विलयनों में वस्तुतः सम्मिश्र का सोपानित वियोजन घटता है जो क्षीण वैद्युत अपघट्यों के सोपानित वियोजन की भाँति होता है, जैसे बहुक्षारीय अम्लों के सोपानित वियोजन की भाँति।

उदाहरणतः $K_2[PtCl_4]$ के जलीय विलयन में विभिन्न अनुपातों में वे सभी सम्मिश्र विद्यमान हैं, जो निम्न संतुलनों में भाग लेते हैं :

$$[PtCl_4]^{2-} + H_2O \overset{K_4}{\rightleftarrows} [PtCl_3H_2O]^- + Cl^-$$

$$[PtCl_3H_2O]^- + H_2O \overset{K_3}{\rightleftarrows} [PtCl_2(H_2O)_2] + Cl^-$$

$$[PtCl_2(H_2O)_2] + H_2O \overset{K_2}{\rightleftarrows} [Pt(H_2O)_3Cl]^+ + Cl^-$$

$$[Pt(H_2O)_3Cl]^+ + H_2O \overset{K_1}{\rightleftarrows} [Pt(H_2O)_4]^{2+} + Cl^-$$

इनमें से प्रत्येक संतुलन के लिए इसका अपना सोपानित अस्थायित्व स्थिराँक K_4, K_3 आदि लाक्षणिक होता है। क्लोराइड आयनों के पृथक होने पर सम्मिश्र का आवेश

भार अधिक धनात्मक होता जाता है, तथा सम्मिश्र में Cl^- आयनों की संख्या कम होती जाती है। इसके परिणामस्वरूप क्लोराइड आयनों का क्रमागत पृथक्करण अधिक कठिन हो जाता है। इस कारणवश $[PtCl_4]^{2-}$ आयनों के सोपानित अस्थायित्व स्थिरांकों के बीच $K_4 > K_3 > K_2 > K_1$ सम्बन्ध बन जाता है।

क्रमागत अस्थायित्व स्थिरांकों के मानों में इस प्रकार का परिवर्तन एक सामान्य घटना है। अस्थायित्व स्थिरांक का कुल मान सभी सोपानित स्थिरांकों के गुणनफ़ल के बराबर होता है।

अस्थायित्व तथा स्थायित्व स्थिरांकों के मान रासायनिक संदर्भ पुस्तकों में दिये गये हैं। इन राशियों की मदद से सम्मिश्र यौगिकों के बीच अभिक्रियाओं के बारे में भविष्य-वाणी की जा सकती है: स्थायित्व स्थिरांकों के बीच विभेद या अन्तर अधिक होने पर अभिक्रिया अधिक स्थायित्व-स्थिरांक वाले सम्मिश्र की दिशा में घटेगी या, यह उस स्थिति में भी होगा जब अस्थायित्व स्थिरांक कम हो। उदाहरणतः $[Ag(NH_3)_2]^+$ आयन के लिए $K_{\text{अस्थिर}} = 6{,}8 \times 10^{-8}$ NH_4^+ आयन के लिए $K_{\text{अस्थायी}} = 5.4 \times 10^{-1}$ अतएव, अम्लों के साथ अभिक्रिया के फ़लस्वरूप ऐमीने-सिल्वर का वियोजम हो जाता है तथा Ag^+ तथा NH_4^+ आयन बनते हैं–

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2H^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_4^+$$

$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ $(K_{\text{अस्थायी}} = 5 \times 10^{-34})$ सम्मिश्रण साधारण ताप पर सान्द्रित हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में भी वियोजित नहीं होता है।

सम्मिश्रण के विश्लेषण का रसायन में काफ़ी अधिक प्रयोग है। आयनों के सर्वाधिक प्रभावी पृथक्करण के लिए अवस्थाएं इस आधार पर चुनी जाती हैं ताकि बनने वाले सम्मिश्र यौगिकों के स्थायित्व स्थिरांकों का अनुपात उपयुक्त हो।

उदाहरणतः Ni^{2+}, Co^{2+}, व Zn^{2+} धनायन स्थायी विलेय एमीन बनाते हैं जबकि Al^{3+}, Fe^{3+} Cr^{3+} अमोनिया के साथ अभिक्रिया करने पर हाइड्रॉक्साइड के रूप में अपक्षेपित हो जाते हैं और अमोनिया के साथ सम्मिश्र बनाने के लिए इतने अधिक प्रवृत्त नहीं होते। इस प्रकार अमोनिया की प्रक्रिया के फ़लस्वरूप धनायनों के इन दो ग्रुपों को पृथक किया जाता है। समान प्रकार से ऋणायनों को भी पृथक किया जा सकता है: जैसे क्लोराइड और आयोडाइड के मिश्रण को AgCl और AgI के रूप में अवक्षेपित किया जा सकता है और फिर अमोनिया के साथ प्रक्रिया की जाती है, जिसके परिणामस्वरूप केवल AgCl ही विलयन में प्रवेश करेगा AgI को विलीन करने के लिए एक ऐसा संलग्नी अवश्य ही प्रयुक्त किया जाना चाहिए जो Ag^+ आयनों को काफ़ी अधिक प्रबलता से आबन्धित कर दे जैसे CN^- $[Ag(CN)_2]^-$ सम्मिश्र के लिए $K_{\text{अस्थायी}} = 1 \times 10^{-21}$। सिल्वर आयोडाइड KCN के विलयन

में विलीन होकर $K[Ag(CN)_2]$ बनाती है·

$$AgI + 2KCN \longrightarrow K[Ag(CN)_2] + KI$$

समान प्रकार के सम्मिश्रों के स्थायित्व स्थिरांक अनेक बातों पर निर्भर करते हैं जिनमें सर्वप्रथम केन्द्रीय परमाणु और संलग्नियों की प्रकृति है। क्षीण ध्रुवण बल वाले केन्द्रीय आयनों के साथ सम्मिश्रों में, उदाहरणतः क्षारक और क्षारकीय मृदा धातुओं के आयनों के साथ, स्थायित्व केन्द्रीय आयन और संलग्नियों के बीच स्थिर वैद्युत अन्योन्य क्रिया की तीव्रता के बढ़ने के साथ स्थायित्व बढ़ता है: केन्द्रीय आयन और संलग्नियों के आवेशों में वृद्धि होने के साथ और उनके अर्द्धव्यासों में कमी होने के साथ सम्मिश्र का स्थायित्व बढ़ता है। ये धनायन निम्न आवर्तों (O_2, N_2) वाले तत्वों से बने संलग्नियों के साथ और F^- आयनों के साथ अधिक स्थायी सम्मिश्र बनाते हैं।

सम्मिश्रण कारकों के अन्य विशाल ग्रुप के लिए–प्लैटिनम धातुओं के धनायनों और Hg^{2+}, Ag^+ और Au^{3+} आयनों, जिनमें ध्रुवण-बल अधिक होता है और केन्द्रीय परमाणु तथा संलग्नियों के बीच आबन्ध की प्रकृति सहसंयोजकता आबन्ध की प्रकृति बन जाती है–शीघ्रता से ध्रुवित होने वाले संलग्नियों के साथ सम्मिश्रण सर्वाधिक स्थायी होते हैं। अन्तिम में I^- आयन और P तथा S परमाणु युक्त संलग्नी होते हैं।

94. केन्द्रीय परमाणु तथा संलग्नियों के गुणों पर समन्वय का प्रभाव, संलग्नियों का पारस्परिक प्रभाव. समन्वय संलग्नियों के इलेक्ट्रॉन आकृति में परिवर्तन के साथ सम्बन्धित हैं और इसके फलस्वरूप उनके गुणों में परिवर्तन हो जाता है। इसे सम्मिश्र यौगिकों के अम्लीय और क्षारकीय गुणों के उदाहरण द्वारा भली प्रकार देखा जा सकता है। स्वतन्त्र अमोनिया के जलीय विलयन में क्षारकीय गुण होते हैं, जबकि $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ सम्मिश्र अम्ल के गुण प्रदर्शित करता है और क्षार के साथ एक उत्क्रमणीय अभिक्रिया दर्शाता है:

$$[Pt(NH_3)_6]^{4+} + OH^- \rightleftarrows [Pt(NH_3)_5NH_2]^{3+} + H_2O$$

अमोनिया के गुणों में होने वाले परिवर्तनों का कारण यह है कि इसके समन्वय में इलेक्ट्रॉन-घनत्व का विस्थापन धनात्मक आवेशित केन्द्रीय परमाणु की ओर होता है। इसके फलस्वरूप, NH_3 अणु में नाइट्रोजन परमाणु का ऋणात्मक आवेश एकदम कम हो जाता है और एक प्रोटोन का पृथक्करण हो जाता है।

कुछ संक्रमण धातुओं के धनायनों के क्षेत्र में अन्य ध्रुवीय या शीघ्रता से ध्रुवण करने वाले अणु, जो प्रोटोन दाता गुण प्रदर्शित कर सकते हैं जैसे H_2O, NH_2OH तथा कार्बनिक ऐमीन, इसी प्रकार व्यवहार करते हैं। संलग्नियों की भूमिका निभाते

अतः ये अणु जलीय विलयन में एक प्रोटोन पृथक कर सकते हैं और अम्लों तथा क्षारकों के प्रोटॉन सिद्धान्त के दृष्टिकोण से अम्लों की भांति व्यवहार करते हैं (भाग 1 पृष्ठ 291) उदाहरणतः जल के साथ जल वियोजित ताम्र आयन की अभिक्रिया निम्न प्रकार लिखी जानी चाहिए—

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Cu(H_2O)_3OH]^+ + H_3O^+$$

यह समीकरण ताम्र आयन की जलापघटन प्रक्रिया को व्यक्त करता है। अतएव, जलीय विलयन में एक धनायन का जलापघटन जलीय सम्मिश्र में जल के अम्लीय वियोजन के रूप में व्यक्त किया जा सकता है।

यदि एक सम्मिश्र यौगिक में एक ही समय में एक प्रोटोन दाता अणु हो (उदाहरणतः H_2O, NH_3) और समान संलग्नी का एक अणु हो जिसने प्रोटोन पृथक कर दिया है तथा इसलिए वह प्रोटोन को आकृष्ट भी कर सकता है (जैसे, OH^- या NH_2^-), तो यह एक उभयधर्मी सम्मिश्र यौगिक है उदाहरणतः $[Pt(NH_3)_5NH_2]^{3+}$ क्षार के साथ अभिक्रिया करते समय एक अम्ल की भांति अभिक्रिया करता है व एक अम्ल के साथ अभिक्रिया करते समय एक क्षार की भाँति व्यवहार करता है:

$$\underset{\text{अम्ल}}{[Pt(NH_3)_5NH_2]^{3+}} + \underset{\text{क्षारक}}{OH^-} \rightleftarrows [Pt(NH_3)_4(NH_2)_2]^{2+} + H_2O$$

$$\underset{\text{क्षारक}}{[Pt(NH_3)_5NH_2]^{3+}} + \underset{\text{अम्ल}}{H_3O^+} \rightleftarrows [Pt(NH_3)_6]^{4+} + H_2O$$

केवल विप्रोटोनित आयनों (OH^-, NH_2^-, NH_2O^- इ०) युक्त यौगिक सदैव क्षार की भांति व्यवहार करता है।

सम्मिश्र यौगिकों के अम्लीय और क्षारकीय गुणों की मूल धारणाओं का विकास अ० ग्रीनवर्ग ने किया था।

सम्मिश्रण के फ़लस्वरूप एक केन्द्रीय आयन भी अपने गुणों को परिवर्तित कर सकता है जिसे उदाहरणतः सदृश इलेक्ट्रॉन के विभव में परिवर्तन होने के द्वारा देखा जा सकता है। उदाहरणतः जलीय विलयन में Fe^{3+}/Fe^{2+} विन्यास में मानक इलेक्ट्रोडी विभव φ° का मान $+0.771$ वोल्ट भी है। यदि हम सायनाइड सम्मिश्र लें जिनमें लौह उपचयन अवस्था $+3$ तथा $+2$ में है, तो $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ विन्यासों के लिए $\varphi^\circ = +0.36$ वोल्ट है जिससे यह निष्कर्ष निकलता है कि इस विन्यास में विन्यास Fe^{2+}/Fe^{2+} की तुलना में क्षीण उपचयन गुण हैं।

इस निश्चित सर्वाधिक लाक्षणिक स्थिति में, जल योजित आयनों से अधिक स्थायी सम्मिश्रों में संक्रमण के फ़लस्वरूप केवल उस सम्मिश्र आयन का स्थायीकरण होता है जिसमें केन्द्रीय परमाणु उच्च उपचयन अवस्था में स्थित है, जिसके फ़लस्वरूप इस आयन का उपचयन बल कम हो जाता है।

संलग्नियों और केन्द्रीय परमाणुओं के गुणों पर सम्मिश्रण के प्रभाव के अतिरिक्त सम्मिश्रण में संलग्नियों का पारस्परिक प्रभाव भी होता है। इसका सर्वाधिक विशिष्ट प्रमाण सक्रमण–प्रभाव है जिसकी खोज आई० चिरनयेव ने की थी। इस परिघटना का सार यह है कि ऐसे सम्मिश्रणों में जिनमें सिस-तथा ट्रान्स-समावयवी धनात्मक सम्भव हैं, उनमें संलग्नियों का पारस्परिक प्रभाव अत्यधिक प्रबल होता है जब वे एक दूसरे के प्रति संक्रमण–स्थिति में होते हैं।

कुछ संलग्नी (इन्हें ट्रान्स ऐक्टिव कहते हैं) संक्रमण स्थिति में विचाराधीन संलग्नी के दृष्टिकोण से संलग्नी के गुणों पर केन्द्रीय परमाणु की क्रिया के प्रभाव को क्षीण कर देते हैं और उन्हें स्वतन्त्र संलग्नी के गुणों को ग्रहण करने पर बाध्य कर देते हैं। संक्रमण प्रभाव का एक प्रमाण डाइऐमीन प्लेटीनम ((II) के समावयवों का निर्माण है। सान्द्रित हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ ट्राऐमीन प्लैटीनम (II) सम्मिश्र गरम किए जाने पर एक ट्रान्स समावयवी सामान्यतः प्राप्त होता है, जबकि $K_2[PtCl_4]$ के साथ अमोनिया की अभिक्रिया के फलस्वरूप एक सिस-समावयवी प्राप्त होता है:

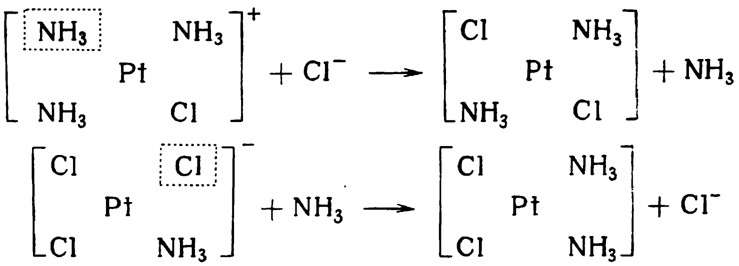
$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2HCl \longrightarrow [Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2NH_4Cl$$

ट्रन्स – समावयव

$$K_2[PtCl_4] + 2NH_3 \longrightarrow [Pt(NH_3)_2Cl_2]] + 2KCl$$

सिस – समावयव

इसका कारण NH_3 अणु की तुलना में Cl^- आयन का संक्रमण प्रभाव अधिक है, और यही मध्यवर्ती रूप से बने सम्मिश्रों में सर्वाधिक अस्थायी संलग्नियों (बिन्दु वर्गों में स्थित) को निश्चित करता है:



संलग्नियों के संक्रमण प्रभाव को निश्चित करने के लिए प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के गतिज गुण भी प्रक्त किए जा सकते हैं। संक्रमण क्रम व्यवस्थित संलग्नी की प्रतिस्थापन प्रक्रिया को त्वरित करने की योग्यता पर आधारित निम्न संलग्नी श्रेणीयाँ बनाई जा सकती हैं: CN^-, C_2H_4, $CO > NO_2^-$, I^-, $SCN^- > Br^- > Cl^- > OH^- > NH_3 > H_2O$.

संक्रमण प्रभाव मुख्यतः Pt(II) के सम्मिश्रों का अध्ययन करते समय निर्धारित किया गया है लेकिन इसका प्रमाण केन्द्रीय आयनों Pt(IV), CO(III), Au(III),

तथा Pd(II), Rh(I) के सम्मिश्रणों में भी देखा गया है। संक्रमण प्रभाव एक इलेक्ट्रॉनी प्रभाव है और इसका सम्बन्ध इलेक्ट्रॉन घनत्व में परिवर्तन के साथ है। इसे सिद्ध करने के लिए एक सर्वप्रथम तथा अत्यधिक प्रमाणित चेष्टा ध्रुवण धारणाओं के आधार पर की गई थी : अधिक संक्रमण प्रभाव वाले संलग्नी शीघ्रता से विकृत होने वाला इलेक्ट्रॉनी कोश रखते हैं तथा एक अच्छे अपचायक होते हैं (ए० ग्रीनबर्ग तथा बी० नेक्रासोव)। बाद में यह ज्ञात हुआ कि इस बात पर भी ध्यान दिया जाना आवश्यक है कि केन्द्रीय परमाणु के साथ π दाता अन्योन्य क्रिया में संलग्नी के भाग लेने की कितनी योग्यता है।

ग्रीनबर्ग तथा उनके शिष्यों ने यह खोज की कि संक्रमण प्रभाव के अतिरिक्त संलग्नियों का सिस–प्रभाव भी होता है (हालांकि यह काफ़ी क्षीण है)। सम्मिश्रण के समय केन्द्र और संलग्नियों के गुणों में परिवर्तन, तथा संलग्नियों के ट्रान्स–और सिस–प्रभाव की विद्यमानता बूतलेरोव की रासायनिक संरचना के सिद्धान्त के साथ पूर्णतः सहमत है। यह सिद्धाँत परमाणुओं और अणुओं में परमाणुओं के ग्रुपों के बीच सभी प्रकार के पारस्परिक प्रभाव का अध्ययन करता है (देखिए भाग 1, विभाग 38, भाग 2 विभाग 48)।

अध्याय IX

आवर्त सारणी का द्वितीय ग्रुप

मुख्य उपग्रुप

ग्रुप दो के मुख्य उपग्रुप में वेरिलीयम, मैग्नीशियम, कैल्सियम, स्ट्रॉन्शियम, बेरियम तथा रेडियम तत्त्व आते हैं। वेरिलीयम को छोड़ कर बाकी सभी तत्वों में धात्विक गुण प्रत्यक्ष होते हैं। स्वतन्त्र अवस्था में ये रजत-श्वेत पदार्थ हैं जो क्षारीय धातु की तुलना में अधिक कठोर होते हैं तथा इनका गलनांक भी काफी उच्च होता है। जहाँ तक इनके घनत्व का प्रश्न है रेडियम को छोड़ कर शेष सभी हल्के धातु माने जाते हैं। इनके कुछ सर्वाधिक महत्त्वपूर्ण गुण तालिका 10 में दिये गये हैं।

विचाराधीन उपग्रुप के प्रथम दो सदस्य एक विशेष स्थान रखते हैं और शेष चार तत्त्वों की तुलना में काफ़ी भिन्न हैं। कुछ गुणों के आधार पर बेरिलीयम ऐलुमिनियम के समीप है ("विकर्ण समानता" – देखिये पृष्ठ 324)

उपग्रुप के अन्तिम सदस्य रेडियम के सभी समस्थानिक रेडियोएक्टिव हैं। दीर्घ आयु वाला समस्थानिक ^{226}Ra पहले विकिरण चिकित्सा में प्रयुक्त किया जाता था; वर्तमान समय में इसका स्थान अन्य तत्त्वों के सस्ते समस्थानिकों ने ले लिया है जिन्हें नाभिकीय रिऐक्टर में बनाया जाता है।

इस उपग्रुप के तत्त्वों के परमाणुओं के संयोजकता इलेकट्रॉनी स्तर में दो इलेक्ट्रान होते हैं, तथा उससे पूर्व के स्तर में वेरिलियम में दो इलेक्ट्रान होते हैं, तथा अन्य तत्त्वों में आठ इलेक्ट्रान होते हैं। ये परमाणु अपेक्षाकृत रूप से शीघ्रता से अपने संयोजकता स्तर के दो इलेक्ट्रानों को निष्कासित करके एक धनात्मक द्विआवेशित आयन में रूपान्तरित हो जाते हैं। अतएव, जहाँ तक इनकी रासायनिक प्रक्रिया का सम्बन्ध है, तो यह तत्त्व केवल क्षारीय धातु से थोड़े से निम्नतर हैं। अन्तिम की भाँति, यह वायु में काफ़ी शीघ्रता से उपचयित हो जाते हैं और जल से सामान्य ताप पर हाइड्रोजन का विस्थापन कर सकते हैं। वेरिलियम तथा मैग्नीशियम जल के साथ धीरे-धीरे अभिक्रिया करते हैं, क्योंकि वनने वाली हाइड्रोआक्साइड जल में काफ़ी कम विलेय होती है: यह धातु की सतह पर एक आवरण चढ़ा देते हैं और अभिक्रिया को

तालिका 10

बेरिलीयम, मैग्नीशियम, रेडियम तथा क्षारीय मृदा धातुओं के कुछ गुण

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
परमाणु के संयोजकता इलेक्ट्रानी स्तर की आकृति	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
परमाण्वीय अर्धव्यास, ना० मी०	0.113	0.160	0.197	0.215	0.221	0.235
परमाणु की आयनन ऊर्जा						
$E \longrightarrow E^+$, eV	9.32	7.65	6.11	5.69	5.21	5.28
$E^+ \longrightarrow E^{2+}$, eV	18.21	15.03	11.87	11.03	10.00	10.15
आयन का अर्धव्यास E^{2+}, ना० मी०	0.034	0.074	0.104	0.120	0.138	0.144
25° सें० पर धातु के कणीकरण की मानक ऐन्थल्पी, KJ प्रति मोल	320.5	150.2	192.5	164.0	175.7	130
घनत्व, ग्रा०/सें० मी०^3	1.85	1.74	1.54	2.63	3.76	लगभग 6
गलनांक, °सें०	1285	651	850	770	710	960
क्वथनांक, °सें०	2970	1107	1480	1380	लगभग 1640	1140
प्रक्रिया $E^{2+} + 2e^- = E$, V का मानक इलैक्ट्रोडी विभव	-1.847	-2.363	-2.866	-2.888	-2.905	लगभग -2.92

जारी होने से रोकते हैं। अन्य चार धातु क्योंकि उनकी हाइड्रोआक्साइड अधिक विलेय होती है जल के साथ काफ़ी अधिक तीव्रता से अभिक्रिया करते हैं।

काफ़ी समय पूर्व मुख्य उपग्रुप के तत्त्व कैल्सियम, स्ट्रान्शियम तथा बेरियम क्षारीय मृदा धातु कहलाये गये थे। इस नाम का संबंध इस तथ्य से है कि कैल्सियम, स्ट्रान्शियम तथा बेरियम हाइड्रोआक्साइड, सोडियम और पोटैशियम हाइड्रोआक्साइड

की भाँति क्षारीय गुण रखती हैं, जब की इन धातुओं कि ग्राक्साइड उच्च ताप सहनता के ग्राधार पर ऐल्युमिनियम ग्रौर भारी धातु की ग्राक्साइड के समान हैं जिन्हें पहले मृदा धातु का नाम दिया गया था।

क्षारीय मृदा धातुओं के ज्वलन के फलस्वरूप हमेशा ग्राक्साइड प्राप्त होती हैं। परग्राक्साइड यदि बनती हैं, तो ग्रपने क्षारीय धातुओं के परग्राक्साइड की तुलना में काफ़ी कम स्थायी होती हैं।

कैल्सियम, स्ट्रान्शियम तथा बेरियम के ग्राक्साइड जल के साथ प्रत्यक्ष रूप से मिलकर हाइड्रोग्राक्साइड बनाते हैं। ग्रन्तिम की विलेयता कैल्सियम से क्षारीय मृदा धातु की ग्रोर जाते समय बढ़ती जाती है। हाइड्रोग्राक्साइडों के ग्राधारीय गुण भी इसी क्रम में बढ़ते हैं।

क्षारीय मृदा धातु हाइड्रोजन के साथ मिलकर हाइड्राइड बनाते हैं जो क्षारीय धातु के हाइड्राइडों के समान होते हैं (जैसे CaH_2)।

क्षारीय मृदा धातु नाइट्रोजन के साथ मिलने की एक ग्रद्वितीय प्रवृत्ति रखते हैं जो उनकी परमाणवीय द्रव्यमान में वृद्धि होने के साथ-साथ बढ़ जाती है। सामान्य ताप पर भी क्षारीय मृदा धातु धीरे-धीरे नाइट्रोजन के साथ मिलकर नाइट्राइड बनाते हैं।

क्षारीय धातुओं के लवणों के विपरीत क्षारीय मृदा धातुओं के ग्रनेक लवण जल में केवल मामूली से विलीन होते हैं। इन लवणों में कार्बोनेट, सल्फ़ेट तथा फॉस्फेट लवण ग्राते हैं।

क्षारीय मृदा धातु की उपचयन ग्रवस्था उनके सभी यौगिकों में $+2$ होती है।

95. बेरिलियम (Beryllium). भू-पर्पटी में बेरिलियम की मात्रा बहुत ही निम्न है (0.0004 प्रतिशत द्रव्यमान)। यह कुछ खनीजों में तथा सर्वाधिक प्राय: बेरिल में होती है $Be_3Al_2(SiO_3)_6$। बेरिल की कुछ किस्में, जो विभिन्न रंगों वाली ग्रशुद्धियों से रंजित हो जाती हैं बहुमुल्य पत्थरों में गिनी जाती हैं। इनमें हरा पन्ना तथा नीला-हरा ऐक्वामेरीन है।

धात्विक बेरिलियम का उत्पादन इसके यौगिकों के, मुख्यत: बेरिलियम क्लोराइड के, वैद्युत ग्रपघटन से किया जाता है। वैद्युत ग्रपघटन एक संगलन होता है जिस में 50 प्रतिशत (द्रव्यमान) $BeCl_2$ तथा 50 प्रतिशत (द्रव्यमान) NaCl होता है। इस प्रकार के संयोजन द्वारा वैद्युत ग्रपघटन के सफल होने के लिये ग्रावश्यक तापमान 300° सें० तक गिराया जा सकता है (शुद्ध बेरिलियम क्लोराइड 440° सें० पर गलित होती है)।

बेरिलियम एक बहुत कठोर, भंगुर श्वेत हलका धातु है। यह संक्षारण का प्रतिरोध करता है चूंकि इसकी सतह पर एक ग्राक्साइड की परत जम जाती है जिसमें संक्षारण गुण विद्यामान होते हैं। जल वस्तुत: बेरिलियम के साथ ग्रभिक्रिया नहीं करता है जबकी ग्रम्लों में यह काफी शीघ्रता से विलीन होकर हाइड्रोजन का उत्सर्जन करता है।

बेरिलियम का एक गुण यह है कि क्षारों के जलीय विलयनों में यह विलीन होकर हाइड्रोग्रॉक्सोबेरिलेट बनाता है :

$$Be + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Be(OH)_4] + H_2 \uparrow$$

सोडियम टेट्राहाइड्रो – ग्रॉक्सोबेरिलेट

धात्विक बेरिलियम में ग्रनेक ग्रद्वितीय गुण हैं। बेरिलियम की महीन परतें या चादरें x – किरणों की सुचालक होती है तथा एक्स – रे नलिकाग्रों के रन्ध्रों के निर्माण के लिये एक ग्रतिग्रावश्यक पदार्थ है; इन रन्ध्रों में से x – किरणें गुजरती हैं। लेकिन बेरिलियम का मुख्य उपयोग ऐलायों में है जिसमें इस-धातु के डाले जाने पर ग्रनेक गुण श्रेष्ठ हो जाते हैं। बेरिलियम ताँबे के ग्रतिरिक्त (देखिये पृष्ठ 280), निकैल के साथ दो या चार प्रतिशत बेरिलियम के ऐलॉय भी उपयोग किये जाते हैं, संक्षारण के प्रतिरोधन, बल तथा तन्यता के ग्राधार पर इनकी तुलना उच्च कोटि के जंगरोधी इस्पात के साथ की जा सकती है तथा कुछ पक्षों में यह उससे श्रेष्ठतर भी होते हैं। इनका उपयोग स्प्रिंग ग्रौर चिकित्सा उपकरण बनाने में किया जाता है। मैग्नीयम ऐलॉयों में बेरिलियम की थोड़ी सी मात्रा डालने पर उनका संक्षारण के प्रतिरोधन श्रेष्ठ हो जाता है। ऐसे ऐलॉय तथा बेरिलियम के साथ ऐलुमिनियम के ऐलॉय वायुयान इंजीनियरी में प्रयोग किये जाते हैं। उच्च ताप नाभिकीय रिऐक्टरों में बेरिलियम न्यूट्रानों का एक श्रेष्ठतम विमंदक तथा परावर्तक होता है। बेरिलियम के इन बहुमूल्य गुणों के कारण इसका उत्पादन काफ़ी तेज़ी से बढ़ रहा है।

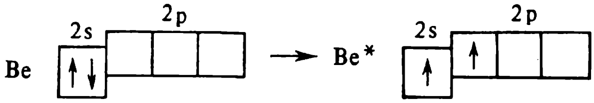
हम पहले ही बता चुके हैं कि बेरिलियम परमाणु में ग्रन्तिम से पहले की इलेक्ट्रानी परत में एक भिन्न प्रकार की ग्राकृति होती है जो इसी उपग्रुप के ग्रन्य तत्त्वों से भिन्न होती है: इस में 8 के स्थान पर 2 इलेक्ट्रॉन होते हैं। ग्रतएव, इस उपग्रुप के ग्रन्य तत्त्वों की तुलना में (देखिये तालिका 10,) बेरिलियम परमाणु का ग्रर्धव्यास, तथा विशेषकर इसके ग्रायन का ग्रर्धव्यास, बहुत ही कम होता है, इसकी ग्रायनन उर्जा ग्रधिक होती है, तथा इसकी क्रिस्टलीय जालिका बहुत ही स्थायी होती है (इसका गलनाँक ग्रौर कणीकरण की एन्थैल्पी भी उच्च होती है)।

बेरिलियम परमाणु तथा मैग्नीशियम ग्रौर क्षारीय मृदा धातु की ग्राकृतियों के बीच विभेद भी इसके यौगिकों के गुणों पर प्रभाव डालता है। उदाहरणतः, $Be(OH)_2$ इस उपग्रुप में एक मात्र क्षारक है जिसके गुण उभयधर्मी होते हैं (देखिये ग्रागे)। इसके ग्रतिरिक्त ग्रायनी यौगिकों का निर्माण क्षारीय मृदा धातुग्रों तथा मैग्नीशियम के लिए विशिष्ट है, जबकि बेरिलियम के परमाणु प्रायः ग्रन्य तत्त्वों के परमाणुग्रों के साथ ग्रायनी ग्राबन्धों के स्थान पर सहसंयोजक्ता ग्राबन्धों द्वारा ग्राबन्धित होते हैं।

बेरिलियम के रासायनिक गुण काफ़ी सीमा तक ऐलुमिनियम के गुणों के समान होते हैं, जो तीसरे ग्रावर्त में तथा ग्रावर्त सारणी के तीसरे ग्रुप में स्थित हैं, ग्रर्थात् बेरि-

लियम के दक्षिण में और नीचे स्थित है, यह परिघटना विकर्ण समानता कहलाती है तथा न केवल बेरिलियम में देखने को मिलती है बल्कि कुछ अन्य तत्त्वों में भी पाई जाती है। उदाहरणतः बोरॉन के अनेक रासायनिक गुण सिलिकन के गुणों से मिलते हैं।

BeX_2 किस्म के यौगिकों के निर्माण में, उदाहरणतः $BeCl_2$ में बेरिलियम के परमाणुओं का उत्तेजन हो जाता है:

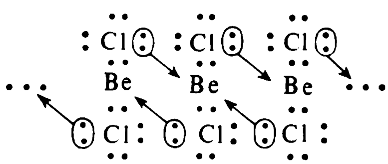


इलेक्ट्रॉनों के अयुग्मन के फलस्वरूप दो सह-संयोजी आबन्ध बनते हैं तथा sp संकरण स्थान लेता है: संयोजकता इलेक्ट्रॉन दो तुल्य sp अभ्र बनाते हैं जो विपरीत दिशाओं में विस्तृत होते हैं। अतएव BeX_2 अणु एक रैखिल संरचना बनाते हैं। बेरिलियम परमाणु में कक्षकों की sp संकरण का अधिक विवरण में वर्णन भाग 1 विभाग 43 में किया गया है; चित्र 39 भाग 1 भी देखिये।

$BeCl_2$ की भाँति अणुओं में संयोजकता इलैक्ट्रानों की कुल संख्या बेरिलियम परमाणु की संयोजकता स्तर को पूर्णतः पूर्ति करने के लिए पर्याप्त नहीं है। यही कारण है कि ऐसे अणु न्युन इलैक्ट्रान कहलाते हैं। उदाहरणतः, $BeCl_2$ अणु में

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:Be:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

बेरिलियम परमाणु की संयोजक्ता स्तर में केवल चार इलैक्ट्रॉन स्थित हैं। यही कारण है कि बेरिलियम का परमाणु इलेक्ट्रानी युग्मों का ग्राही हो सकता है तथा दो और दाताग्राही सहसंयोजक्ता आबन्ध बना सकता है। इसी समय, $BeCl_2$ अणु से प्रत्येक क्लोरीन का परमाणु अयुग्मित इलैक्ट्रॉनी युग्म रखता है और एक दाताग्राही की भूमिका निभा सकता है। अतएव, जब गैसीय बेरिलियम क्लोराइड का शीतन होता है तो पृथक् $BeCl_2$ अणुओं के बीच नए सह्संयोजी आबन्ध बन जाते हैं, जैसा नीचे दिखाया गया है:



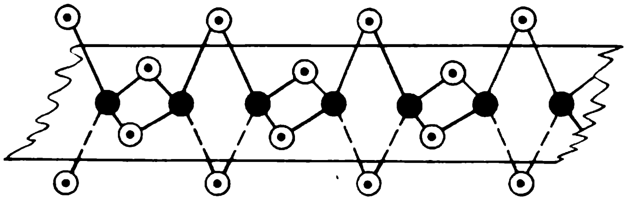
इसके फलस्वरूप बेरिलियम क्लोराइड के संघनन के बाद रैखिल बहुलक शृंखलाएँ बनती हैं जिनमें क्लोरीन के परमाणु आबन्धित करने वाले पुलों की भूमिका

लाते हैं। इस प्रकार के प्रकार्य को करने वाले परमाणु पुल परमाणु कहलाते हैं। रेखीय बहुलक $BeCl_2$ की संरचना का आरेख चित्र 59 में दिया गया है। इस चित्र से स्पष्ट है कि ठोस $BeCl_2$ में बेरिलियम की समन्वय संख्या तथा सहसंयोजकता चार के बराबर है।

सहसंयोजक्ता तथा समन्वय संख्या का यह मान अनेक स्थायी बेरिलियम योगिकों के लिए विशिष्ट है। उदाहरणतः जब भी BeF_2 क्षारीय धातु के फ्लुओराइडों के साथ अभिक्रिया करता है, तो एक सम्मिश्र फ्लुओरोबेरिलेट बनाता है जिस में BeF_4^{2-} आयन विद्यमान होता है, जैसे :

$$BeF_2 + 2KF = K_2[BeF_4]$$

यहाँ बेरिलियम का परमाणु sp^3 संकरण अवस्था में है जिस के कारण BeF_4^{2-} आयन की संरचना चतुष्फलकीय होती है। बेरिलियम और ऑक्सीजन परमाणुओं की



चित्र 59. रेखिल बहुलक $(BeCl_2)_n$ की संरचना : श्याम वृत्त बेरीलियम परमाणु, तथा श्वेत वृत्त – क्लोरीन परमाणु व्यक्त करते हैं।

चतुर्थांश फलकीय व्यवस्था क्रिस्टलिय बेरिलियमआक्साइड के लिए भी विशिष्ठ है। जलीय विलयनों में बेरिलियम आयन स्पष्टतः चतुष्फलकीय एक्वो सम्मिश्र $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ के रूप में होता है।

बेरिलियम आक्साइड BeO एक श्वेत बहुत ही उच्च तापसह पदार्थ है। यह रासायनिक रूप से स्थायी उच्च तापसह पदार्थ के रूप में (जेट इंजनों, क्रूसिबलों के उत्पादन, तथा वैद्युत इंजीनियरी में) तथा नाभिकीय रिऐक्टरों में संरचनात्मक पदार्थ के रूप में प्रयुक्त किया जाता है।

बेरिलियम हाइड्रॉक्साइड $Be(OH)_2$ की प्रत्यक्ष उभयधर्मी प्रकृति है, जो इसे क्षारीय मृदा धातुओं के हाइड्रॉक्साइडों से एकदम पृथक करती है। यह व्यवहारिक रूप से जल में अविलेय होता है, लेकिन अम्लों तथा क्षारों में शीघ्रता से विलीन हो जाता है, अंतिम में विलीन हो कर यह हाइड्रॉक्सोबेरिलेट बनाता है :

$$Be(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Be(OH)_4]$$

बेरिलियम हाइड्रॉक्साइड के अम्लीय गुण बहुत ही क्षीण होते हैं, तथा इस कारणवश बेरिलेट जलीय विलयनों में अत्यधिक जलापघटित हो जाते हैं।

अधिकांश बेरिलियम लवण, जिन में सल्फ़ेट सम्मिलित हैं, जल में भली प्रकार विलीन हो जाते हैं, जबकि क्षारीय मृदा धातुओं के सल्फ़ेट वस्तुतः जल में अविलेय होते हैं। जलीय विलयनों में Be आयन जलापघटित हो जाते हैं, यही कारण है कि बेरिलियम लवणों के विलयनो की अभिक्रिया अम्लीय होती है।

सभी बेरिलियम यौगिक विषैले होते हैं। विशेष रूप से, बेरिलियम के कण या इसके यौगिकों के कणों के वायु-मंडल में रहना अत्यधिक हानिजनक है।

96. मैग्नीशियम Magnesium. मैग्नीशियम प्रकृति में काफ़ी विस्तृत है। इस की बहुत अधिक मात्रा मैग्नीशियम कार्बोनेट के रूप में मैग्नेसाइट $MgCO_3$ तथा डोलोमाइट $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ के खनिजों में मिलती है। मैग्नीशियम सल्फ़ेट तथा क्लोराइट, पोटैशियम खनिजों कानाइट $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ तथा कार्नेलाइट $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ में पाई जाती है। Mg^{+2} आयन समुद्री जल में विद्यमान होता है जिस से इस का स्वाद कड़वा हो जाता है। भू पर्पटी में मैग्नीशियम की कुल मात्रा लगभग दो प्रतिशत द्रव्यमान है।

मैग्नीशियम का उत्पादन मुख्यतः गलित मैग्नीशियम क्लोराइड या निर्जलीय कार्नेलाइट के वैद्युत अपघटन से किया जाता है।

मैग्नीशियम एक रजत जैसा अत्यधिक हल्का धातु है। यह वायु में कम परिवर्तित होता है क्योंकि इसके ऊपर शीघ्रता से एक ऑक्साइड की नई परत जम जाती है जो इसको अधिक उपचयन से रक्षा करती है।

हालांकि, वैद्युत गतिज श्रेणी में मैग्नीशियम हाइड्रोजन से काफ़ी पहले आता है, यह जल का वियोजन बहुत धीरे करता है, जैसा कि हम पहले नोट कर चुके हैं क्योंकि मैग्नीशियम हाइड्रॉक्साइड का निर्माण हो जाता है जो बहुत ही कम विलेय है। मैग्नीशियम अम्लों में शीघ्रता से विलीन होकर हाइड्रोजन का उत्सर्जन करता है। क्षार मैग्नीशियम के साथ अभिक्रिया नहीं करते हैं जब वायु में गर्म किया जाता है, तो मैग्नीशियम गलित होकर मैग्नीशियम ऑक्साइड MgO तथा मैग्नीशियम नाइट्राइड Mg_3N_2 की थोड़ी सी मात्रा बनाता है।

धात्विक मैग्नीशियम के मुख्य उपयोग इस पर आधारित हल्के ऐलॉयों के उत्पादन में है। मैग्नीशियम में अन्य धातुओं की थोड़ी सी मात्रा डाल दिए जाने पर इस के यान्त्रिकीय गुण काफ़ी तीव्रता से परिवर्तित हो जाते हैं यह अधिक कठोर और दृढ़ हो जाता है और इसमें संक्षारण के प्रति प्रतिरोध भी बढ़ जाता है। इलेक्ट्रॉन नामक ऐलॉयों में विशेष रूप से बहुमूल्य गुण होते हैं। यह तीन विन्यासों से सम्बन्धित होते हैं Mg — Al — Zn, Mg — Mn, तथा Mg — Zn — Zr। प्रथम विन्यास के एलॉयों का, जिन में तीन से दस प्रतिशत तक Al तथा 0.2 से तीन प्रतिशत तक Zn होता है, अत्यधिक उपयोग है। मैग्नीशियम ऐलॉयों की एक विशेषता है कि उन का घनत्व कम होता है [लगभग 1.8 ग्रा०/सें० मी०^3] इनका सर्वप्रथम प्रयोग रॉकेट तथा

…ायुयान इंजीनियरी में होता है, तथा मोटर गाड़ी उद्योग एवम् उपकरण निर्माण …योग में भी किया जाता है। मैग्नीशियम ऐलॉयों की एक कमी उनका संक्षारण के प्रति नग्न वायु में और जल में, विशेष कर समुद्री जल में कम प्रतिरोध है।

शुद्ध मैग्नीशियम का उपयोग धात्विकी में किया जाता है। कुछ धातु, विशेषकर …ाइटेनियम, मैग्नीशियम तापीय विधि द्वारा उत्पादित किए जाते हैं। कुछ इस्पातों तथा अलौह धात्विक ऐलॉयों के उत्पादन में मैग्नीशियम का उपयोग ऑक्सीजन तथा सल्फ़र निष्कासन में किया जाता है। कार्बनिक संश्लेषण में मैग्नीशियम का काफ़ी अधिक उपयोग है। यह अनेक प्रकार के कार्बनिक यौगिकों तथा कार्ब यौगिक तत्व के बनाने में प्रयुक्त किया जाता है। मैग्नीशियम पाउडर और उपचायकों के मिश्रण संस्फुर तथा दाहक राकेट बनाने में किया जाता है। मैग्नीशियम ऑक्साइड MgO प्रायः प्राकृतिक मैग्नेसाइट $MgCO_3$ के भर्जन से प्राप्त की जाती है। यह एक श्वेत रूईदार पाऊडर है जो सामान्यत मैग्नीशिया जस्ता नाम से जाना जाता है। इस का उच्च गलनांक (लगभग 3000° सें०) इसे उच्च तापसह क्रूसिबल, पाइप तथा ईंट बनाने के योग्य कर देता है।

मैग्नीशियम हाइड्रॉक्साइड $Mg(OH)_2$ अत्यधिक कम विलेय श्वेत अवक्षेप के रूप में विलेय मैग्नीशियम लवणों के साथ क्षारों की अभिक्रिया के फ़लस्वरूप प्राप्त होता है। बेरिलियम हाइडॉक्साइड के विपरीत मैग्नीशियम हाइड्रॉक्साइड में केवल क्षारीय गुण होते हैं, क्योंकि यह सामान्य प्रबलता वाला क्षार है।

मैग्नीशियम सल्फ़ेट $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ या ऐप्सम लवण, समुद्री जल में होता है। क्षारीय मृदा धातुओं के सल्फ़ेटों के विपरीत यह जल में भली प्रकार किलीन हो जाता है।

मैग्नीशियन क्लोराइड $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ रंगहीन, भली प्रकार विलेय क्रिस्टल बनाता है जो वायु में प्रस्वेदित हो जाते हैं। अशुद्ध साधारण लवण की आर्द्रता उसमें विद्यमान मैग्नीशियम क्लोराइड की कुछ मात्रा के कारण होती है।

मैग्नीशियम कार्बोनेट $MgCO_3$ प्रकृति में खनिज मैग्नीसाइट के रूप में मिलता है।

विलेय मैग्नीशियम लवणों के साथ सोडे की अभिक्रिया के फ़लस्वरूप निष्क्रिय लवण के स्थान पर क्षारीय कार्बोनेट के मिश्रण प्राप्त होते हैं। यह मिश्रण शल्य-चिकित्सा में मैग्नीशिया ऐल्बा के नाम से प्रयुक्त किया जाता है।

मैग्नीशियम क्लोराइड हाइड्रॉक्साइड MgOHCl का काफ़ी अधिक औद्योगिक महत्व है। यह तकनीकी उत्पाद मैग्नीशियम ऑक्साइड तथा मैग्नीशियम क्लोराइड के सान्द्र जलीय विलयन को मिला कर तैयार किया जाता है तथा इसे मैग्नीशिया सीमेंट कहते हैं। इस प्रकार का मिश्रण एक निश्चित समय बीतने के बाद ठोस हो जाता है, तथा एक श्वेत पिंड में रूपान्तरित हो जाता है जिसकी सतह पर सरलता से पॉलिश

की जा सकती है। इस के ठोस हो जाने का कारण यह तथ्य है कि प्रारंभिक रूप में बनने वाला क्षारोय लवण जो निम्न समीकरण के अनुसार बनता है :

$$MgO + MgCl_2 + H_2O = 2MgOHCl$$

$-Mg-O-Mg-O-Mg-$ प्रकार की शृंखलाओं में इसका बहुलकन हो जाता है जिस के सिरे क्लोरीन परमाणु या हाइड्रॉक्सिल ग्रुपों को ग्रहण कर सकते हैं।

मैग्नीशिया सीमेंट का उपयोग पेषण-प्रस्टर, वेटस्टोन तथा अन्य पट्टियों के निर्माण में एक बंधक के रूप में किया जाता है। बुरादे के साथ इसका मिश्रण, जिसे ज़ाइलोलाइट कहते हैं, फ़र्श बनाने में प्रयुक्त होता है।

प्राकृतिक मैग्नीशियम सिलिकेट **टैल्कम** $3\,MgO \cdot 4\,SiO_2 \cdot H_2O$ तथा विशेषकर ऐस्बेस्टॉस $CaO \cdot 3\,MgO \cdot 4\,SiO_2$ का भी बहुत अधिक उपयोग है! ऐस्बेस्टॉस अपनी अत्यधिक उच्च तापसहनता, निम्न तापीयचालकता तथा तंतुमयी संरचना के कारण एक अच्छे ताप-अवरोधी पदार्थ के रूप में जाना जाता है।

मैग्नीशियम लवणों की कम मात्रा सर्वत्र भूमि में विद्यमान होती है तथा वनस्पति-पोषण में आवश्यक है क्योंकि मैग्नीशियम में क्लोरोफ़िल जमा होती है।

97. कैल्सियम (Calcium). कैल्सियम प्रकृति में सर्वाधिक विस्तृत रूप से मिलने वाले तत्वों में से एक है। भू-पर्पटी में इसकी मात्रा लगभग 3% (द्रव्यमान) है। इस के बहुत विशाल निक्षेप चूना तथा चॉक तथा संगमरमर में पाए जाते हैं क्योंकि यह सभी कैल्सियम कार्बोनेट ($CaCO_3$) के प्राकृतिक स्वरूप हैं। इसकी अधिक मात्रा इसी प्रकार जिप्सम $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$, फ़ास्फ़ोराइट $Ca_3(PO_4)_2$ तथा अन्त में अनेक कैल्सियम युक्त सिलिकेटों में भी होती है।

धात्विक कैल्सियम का उत्पादन मुख्यतः गलित कैल्सियम क्लोराइड के वैद्युत-अपघटन से किया जाता है। प्राप्त होने वाले धातु में $CaCl_2$ का अधि-मिश्रण होता है। इसलिये इस का पुनर्गलन किया जाता है और फिर आसवन करके अत्यधिक शुद्ध कैल्सियम प्राप्त किया जाता है।

कैल्सियम की एक निश्चित मात्रा अपचयन की ऐलुमिनो-तापीय विधि द्वारा प्राप्त की जाती है। कैल्सियम को प्राप्त करने की अन्य विधि का भी विकास किया गया है जिसमें कैल्सियम कार्बाइड CaC_2 का तापीय वियोजन किया जाता है।

कैल्सियम एक तन्य, काफ़ी कठोर, श्वेत धातु है। वायु में इसकी सतह पर एक ऑक्सीइड की परत शीघ्रता से जम जाती है; तथा गर्म किए जाने पर यह एक तीव्र लाल ज्वाला देकर ज्वलित होता है। शीतित जल के साथ कैल्सियम अपेक्षाकृत धीरे-धीरे अभिक्रिया करता है, लेकिन गर्म जल से हाइड्रोजन का विस्थापन शीघ्रता से कर देता है और हाइड्रॉक्साइड बनाता है। कैल्सियम एक अत्यधिक सक्रिय धातु है

जो हैलोजेन, सल्फ़र, नाइट्रोजन के साथ शीघ्रता से मिल जाता है तथा उनके साथ गर्म किये जाने पर अनेक धातुओं के ऑक्साइड का अपचयन कर देता है।

धात्विक कैल्सियम का उपयोग इसकी उच्च रासायनिक सक्रियता पर आधारित है। इसका उपयोग यूरेनियम, क्रोमियम, ज़िर्कोनियम, सीज़ियम तथा रूबिडियम जैसे धातुओं का उनके यौगिकों में से अपचयन करने में, इस्पात तथा अन्य ऐलॉयों में से ऑक्सीजन औरसल्फ़र निष्कासित करने में, तथा कार्बनिक द्रवों को निर्जलीय करने में, और निर्वात उपकरणों में शेष गैसों का अवशोषण करने में किया जाता है। कुछ लेड ऐलॉयों के घटक के रूप में भी कैल्सियम उपयोग किया जाता है।

हाइड्रोजन के प्रवाह में गर्म किए जाने पर धात्विक कैल्सियम हाइड्रोजन के साथ मिलकर हाइड्राइड बनाता है।

कैल्सियम हाइड्राइड CaH_2 एक श्वेत रंग का, लवण जैसा, पदार्थ है, जो तीव्रता से जल के साथ अभिक्रिया करके हाइड्रोजन का उत्सर्जन करता है:

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2 \uparrow$$

क्योंकि इसमें हाइड्रोजन की बहुत अधिक मात्रा उत्सर्जित करने की विशेषता है, तो कैल्सियम हाइड्राइड को इस गैस के उत्पादन के लिये प्रयुक्त करते हैं एक कि० ग्रा० कैल्सियम हाइड्राइड की जल के साथ अभिक्रिया के फ़लस्वरूप 1 000 लीटर हाइड्रोजन प्राप्त होती है। इसे एक प्रभावी जल-शुष्कक के रूप में भी प्रयुक्त किया जाता है जिसकी मदद से क्रिस्टलीय हाइड्रेटों से भी निष्कासित किया जा सकता है।

कैल्सियम ऑक्साइड CaO एक श्वेत अत्यधिक उच्च ताप सह पदार्थ है जिसका गलनांक 2 600° सें० है। इंजीनियरी में कैल्सियम ऑक्साइड बुझा चूना कहलाता है। अन्तिम नाम से स्पष्ट है कि यह किस प्रकार बनाया जाता है – कैल्सियम कार्बोनेट के विस्थापन या भर्जन द्वारा (चूना या चॉक के रूप में)।

भर्जन उच्च स्तम्भों वाली भट्टियों में किया जाता है। भट्टियों का भरण ईंधन और चूने की प्रत्यावर्ती परतों से किया जाता है तथा अग्नि नीचे से जलायी जाती है। भर्जन से कैल्सियम कार्बोनेट का वियोजन हो जाता है:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CO_2 + CaO \qquad -178 \text{ कि० जू०}$$

चूंकि ठोस प्रावस्था में पदार्थों के सान्द्रण स्थिर हैं, तो इस प्रक्रिया का संतुलन स्थिरांक निम्न प्रकार व्यक्त किया जाता है

$$K = [CO_2]$$

किसी गैस का सान्द्रण इसके आंशिक दाब द्वारा व्यक्त किया जा सकता है। अतएव, अंतिम समीकरण इस बात का सूचक है कि विचाराधीन विन्यास में संतुलन कार्बन

डाइग्रॉक्माइड एक निश्चित ग्रांशिक दाब पर बैठता है। किसी एक पदार्थ के वियोजन के फलस्वरूप प्राप्त होने वाली गैस के ग्रांशिक दाब का संतुलन उस पदार्थ का "वियोजन दाब" कहलाता है। कैल्सियम कार्बोनेट का वियोजन दाव विभिन्न तापमानों पर निम्न प्रकार है:

तापमान °सें०	500	600	700	800	900	1000
वियोजन दाब कि० पा०	0.015	0.313	3.37	22.4	103.1	361.3
मि० मी० पारद	0.11	2.35	25.3	168	773	2710

संतुलन को भंग करने के लिये तथा कैल्सियम ग्रॉक्साइड की नई मात्रा बनाने के लिये यह ग्रावश्यक है कि या तो ताप को बढ़ाया जाये, या प्राप्त होने वाली कार्बन–डाइग्रॉक्साइड की कुल मात्रा निकाल ली जाये, जिससे उसका ग्रांशिक दाब कम हो जाये। यदि एक निश्चित ताप पर कार्बन डाइग्रॉक्साइड का ग्रांशिक दाव उसके वियोजन दाब के मान से नीचे रखा जाता है, तो कैल्सियम कार्बोनेट का वियोजन निरन्तर होता रहता है। इस कारणवश चूने के भर्जन में महत्वपूर्ण भूमिका भट्टी का संवातन निभाता है, जिससे CO_2 का निष्कासन होता रहता है ग्रौर निम्न तापमान पर वियोजन भी जारी रहता है।

यदि बुझे चूने पर जल डाला जाये तो चूने के संरन्ध्र ढेलों में इसका ग्रवशोषण हो जाएगा, तथा इस ग्रभिक्रिया के फलस्वरूप ऊष्मा की ग्रधिक मात्रा का उत्सर्जन होगा। जल का कुछ भाग वाष्पित हो जाएगा, जबकि चूने के ढेलों का वियोजन कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड के रोएंदार पिंड में हो जाएगा:

$$CaO + H_2O = Ca[OH]_2 \qquad + 65 \text{ कि० जू०}$$

इस प्रक्रिया को चूर्ण-शमन कहते हैं तथा इंजीनियरी में इसके उत्पाद को बुझा हुग्रा चूना कहते हैं। कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड $Ca(OH)_2$ एक प्रवल क्षार है, जो जल में बहुत ही कम विलीन होता है। 20° सें० ताप पर 1 लीटर जल में केवल 1.56 ग्रा० $Ca(OH)_2$ विलीन होता है। कैल्सियम हाइड्रोक्साइड का संतृप्त विलयन चूना जल कहलाता है तथा इसकी ग्रभिक्रिया क्षारीय होती है। चूना जल वायु में शीघ्रता से धुंधला हो जाता है, क्योंकि यह कार्बन डाइग्रॉक्साइड का ग्रवशोषण करके ग्रविलेय कैल्सियम कार्बोनेट बनाता है।

इमारतों में बुझे हुए चूने का काफ़ी उपयोग है। रेत तथा जल के साथ इसके मिश्रण को गारा कहते हैं ग्रौर इसे दीवार बनाने में ईंटों को जोड़ने में प्रयुक्त किया जाता है। बुझे हुए चूने को प्लास्टर के लिए भी प्रयुक्त किया जाता है। सर्वप्रथम चूना कठोर बनता है क्योंकि जल का वाष्पन हो जाता है, उसके पश्चात् चूने द्वारा वायु

की कार्बनडाइऑक्साइड के अपचयन के फ़लस्वरूप यह और अधिक कठोर हो जाता है :

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

चूंकि वायु में कार्बन डाइऑक्साइड की मात्रा कम होती है इसलिए यह काफी धीरे-धीरे कठोर होता है, और चूंकि कठोर होने की इस क्रिया में जल का उत्सर्जन होता है इसलिए ऐसी गारा से बनी हुई इमारत काफ़ी दीर्घ समय तक नम रहती है।

सर्वाधिक महत्वपूर्ण कैल्सियम लवणों का अध्ययन उनके क्रमशः अम्लों के वर्णन के समय किया गया था।

98. प्राकृतिक जल की कठोरता तथा इसका विलोपन. चूंकि कैल्सियम काफी विस्तृत रूप से विद्यमान है इसके लवण प्रायः सदैव प्राकृतिक जल में होते हैं। प्राकृतिक कैल्सियम लवणों में केवल जिप्सम ही थोड़ा बहुत जल में विलेय होता है, लेकिन यदि जल में कार्बनडाइऑक्साइड विद्यमान हो तो कैल्सियम कार्बोनेट विलयन में हाइड्रोजन कार्बोनेट $Ca(HCO_3)_2$ के रूप में विलीन हो सकता है। प्राकृतिक जल में यदि कैल्सियम या मैग्नीशियम के लवणों की बहुत अधिक मात्रा होती है तो उसे कठोर जल कहते हैं। इसके विपरीत यदि जल में इन लवणों की कम मात्रा हो या बिल्कुल न हो तो यह जल मृदु जल कहलाता है।

जल में इन लवणों की कुल मात्रा को जल की कुल कठोरता कहते हैं। इसे कार्बोनेट तथा अकार्बोनेट में विभाजित किया गया है। प्रथम स्थिति में कैल्सियम और मैग्नीशिमय हाइड्रोजन कार्बोनेट विद्यमान होते हैं तथा द्वितीय स्थिति में प्रबल अम्लों के लवण, जैसे कैल्सियम या मैग्नीशियम सल्फेट या क्लोराइड। कार्बोनेट कठोरता वाले जल को काफी देर तक गर्म किए जाने पर इसमें एक अवक्षेप बन जाता है जो मुख्यतः $CaCO_3$ से बना होता है तथा इसी के साथ-साथ CO_2 का भी उत्सर्जन होता है। यह दोनों पदार्थ कैल्सियम हाइड्रोजन कार्बोनेट के वियोजन के फ़लस्वरूप बनते हैं :

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 \downarrow + CO_2 \uparrow + H_2O$$

यही कारण है कि कार्बोनेट कठोरता को कभी-कभी अस्थायी कठोरता भी कहते हैं। अन्तिम की गुणात्मक परिभाषा कठोर जल को एक घंटे तक क्वथित करने पर निष्कासित होने वाली हाइड्रोजन-कार्बोनेट की मात्रा द्वारा व्यक्त होती है। इस प्रकार के क्वथन के बाद शेष बचने वाली कठोरता को स्थायी कठोरता कहते हैं।

सोवियत संघ में जल की कठोरता को एक लीटर जल में कैल्सियम तथा मैग्नीशियम आयनों के मिली तुल्यों के योग द्वारा व्यक्त करते हैं। कठोरता का एक मिली तुल्यांक Ca^{2+} के 20.04 मिली ग्राम प्रति लीटर या Mg^{2+} के 12.16 मिली ग्राम प्रति लीटर के क्रमशः होता है।

प्राकृतिक जल की कठोरता काफ़ी भिन्न-भिन्न होती है। यह विभिन्न जलाशयों में भिन्न होती है तथा एक ही नदी में वर्ष के दौरान परिवर्तित हो जाती है (जल

तालिका 11

सोवियत संघ की कुछ नदियों के जल की कठोरता

नदी	स्थान जहाँ कठोरता मापी गई	जल की कठोरता, m = equiv/l		
		कुल	कार्बोनेट	अकार्बोनेट
वोल्गा	वोल्स्क	5.9	3.5	2.4
दनीप्र	राज़ूनोवका	3.7	3.2	0.5
दोन	अक्साकाईस्काया	5.6	4.3	1.3
येनीसेई	क्रास्नोयार्स्क	1.3	1.2	0.1
मस्कवा	तातारोवा	4.2	4.1	0.1
नीवा	ईवानोव्स्कोए	0.5	0.5	0

की मात्रा अधिक होने पर यह सर्वाधिक न्यूनतम होती है) तालिका 11 में सोवियत संघ की कुछ नदियों के जल की कठोरता ग्रीष्म ऋतु के समय दी गई हैं।

समुद्री तथा सागर के जल की कठोरता नदी और झीलों के जल की कठोरता की तुलना में काफ़ी अधिक होती है। उदाहरणतः, सागर के जल की कुल कठोरता 65.5 मिली तुल्यांक प्रति लीटर है, विश्व के महासागरों के जल की औसत कठोरता 130.5 मिली तुल्यांक प्रति लीटर है (जिसमें Ca^{2+} के लिए 22.5 मिली तुल्यांक प्रति लीटर तथा Mg^{2+} के लिए 108 मिली तुल्यांक प्रति लीटर सम्मिलित हैं)।

जल में कैल्सियम या मैग्नीशियम लवणों की काफ़ी अधिक मात्रा की विद्यमानता इसे तकनीकी कार्यों के लिए अनुपयुक्त बना देती है। उदाहरणतः, जब वाष्प-क्वथित्रों में काफ़ी समय तक कठोर जल डाला जाता है, तो उनकी दीवारों पर धीरे-धीरे एक स्केल की धानी परत चढ़ जाती है। यहाँ तक कि एक मिली मीटर मोटी परत भी क्वथित्रों की दीवारों से ऊष्मा का स्थानान्तरण धीमा कर देती है और इसके फ़लस्वरूप ईंधन की खपत बढ़ जाती है। इसके अतिरिक्त यह क्वथित्रों की दीवारों तथा पाइपों में छिद्र एवं दरार बना सकती है।

कठोर जल साबुन के साथ झाग नहीं बनाता है क्योंकि साबुन में विद्यमान वसा अम्लों, – पामिटिक तथा स्टिरिक –, के विलीन सोडियम लवण समान अम्लों के अविलेय कैल्सियम लवणों में रूपान्तरित हो जाते हैं:

$$2C_{17}H_{35}COONa + CaSO_4 = (C_{17}H_{35}COO)_2Ca \downarrow + Na_2SO_4$$

सोडियम स्टिएरेट   कैल्सियम स्टिएरेट

कठोर जल को कुछ तकनीकी प्रक्रियाओं में प्रयोग नहीं किया जा सकता, उदाहरणत: रंजन प्रक्रिया में।

ऊपर दिए गए उदाहरणों से स्पष्ट है कि तकनीकी कार्यों के लिए कठोर जल को उपयोग करने के लिए आवश्यक है कि उसमें से कैल्सियम तथा मैग्नीशियम लवणों का निष्कासन किया जाए। इन लवणों का निष्कासन, जिसे जल का मृदुकरण कहते हैं, जल निर्माण-विन्यास का एक भाग है—वाष्प-क्वथित्रों के लिए तथा अन्य तकनीकी प्रक्रियाओं के लिए प्राकृतिक जल को उपयोग योग्य बनाने की प्रक्रिया।

इस प्रक्रिया में जल को इसमें परिक्षिप्त तथा कोलाइडी अशुद्धियों एवं विलीन पदार्थों से पृथक कर लिया जाता है। स्कंदन द्वारा जल में लवणों को डाल कर [सामान्यत: $Al_2(SO_4)_3$ प्रयोग किया जाता है] निलंबित तथा कोलाइडी कणों को पृथक कर के क्रिस्टलन कर लिया जाता है।

जल के मृदुकरण के लिए अवक्षेपन तथा आयन विनिमय विधियाँ भी प्रयुक्त की जाती हैं। प्रथम विधि में, Ca^{2+} व Mg^{2+} धनायनी को कम विलीन यौगिकों में स्थानांतरित कर दिया जाता है जो अवक्षेपित हो जाते हैं। इसे करने के लिए या तो जल का क्वथन किया जाता है या फिर रासायनिक विधि प्रयुक्त की जाती है जिसमें सदृश अभिक्रमंक जल में डाले जाते हैं। क्वथन में कैल्सियम तथा मैग्नीशियम हाइड्रोजन कार्बोनेट $CaCO_3$ और $Mg(OH)_2$ में रूपान्तरित हो जाते हैं:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 \downarrow + CO_2 \uparrow + H_2O$$
$$Mg(HCO_3)_2 = Mg(OH)_2 \downarrow + 2CO_2 \uparrow$$

इस के फ़लस्वरूप केवल कार्बोनेट कठोरता का ही विलोपन होता है।

अवक्षेपन की रासायनिक विधि में, अवक्षेपक के रूप में प्राय: चूना या सोडा प्रयुक्त किया जाता है। यहाँ सभी कैल्सियम तथा मैगनीशियम लवणों का अवक्षेपन हो जाता है [$CaCO_3$ तथा $Mg(OH)_2$ के रूप में भी]।

कठोरता का विलोपन करने के लिए आयन विनिमय विधि (देखिए भाग 1 विभाग 110) या धनायन विनिमय विधि प्रयुक्त की जाती है जिसमें जल को एक धनायन विनिमायक से गुजारा जाता है। Ca^{2+} तथा Mg^{2+} धनायनों का जल में विनिमय Na^+ धनायनों द्वारा हो जाता है। कभी-कभी यह आवश्यक हो जाता है कि जल में से न केवल Ca^{2+} तथा Mg^{2+} धनायन निष्कासित किए जाए बल्कि अन्य धनायन और ऋणायन भी निकाले जाएं। इन स्थितियों में जल को क्रमागत रूप से एक धनायन विनिमायक जिस में हाइड्रोजन आयन विनिमय स्वरूप में विद्यमान होते हैं (H^+ धनायन विनिमायक) तथा एक ऋणायन विनिमायक जिसमें हाइड्रॉक्साइड आयन OH^- ऋणायन विनिमायक विद्यमान होते हैं, में से गुजारा जाता है। इसके

फ़लस्वरूप जल दोनों ही लवणों के धनायनों एवं ऋणायनों से स्वतन्त्र हो जाता है। जल की इस प्रक्रिया को लवणीकरण कहते हैं।

जब आयन विनिमय प्रक्रिया का संतुलन बन जाता है तो आयन विनिमय कार्य करना वन्द कर देता है–यह जल को मृदु करने की अपनी योग्यता खो बैठता है। लेकिन किसी भी आयन विनिमय को सरलता से पुनर्योजित किया जा सकता है। इसके लिए, धनायन विनीमायक में से $NaCl(Na_2SO_4)$ या $HCl(H_2SO_4)$ के सान्द्रित विलयन को गुजारा जाता है। Ca^{2+} तथा Mg^{2+} आयन विलयन में आ जाते हैं, जबकि धनायन विनिमायक Na^+ तथा H^+ आयनों से पुनः संतृप्त हो जाता है। एक ऋणायन विनिमायक को पुनर्योजित करने के लिए क्षार या सोडा का विलयन प्रयुक्त किया जाता है (अन्तिम स्थिति में कार्बोनेट आयनों का जलापघटन होने से क्षारीय अभिक्रिया होती है)। इसके फ़लस्वरूप अवशेषित ऋणायनों का विलयन में विस्थापन हो जाता है तथा ऋणायन विनिमायक OH^- आयनों से पुनः संतृप्त हो जाता है।

99. स्ट्रॅन्शियम (Strontium), **बेरियम** (Barium). स्ट्रॉन्शियम तथा बेरियम प्रकृति में मुख्यतः सल्फ़ेट और कार्बोनेट के रूप में मिलते हैं जो खनिज सेलेसटाइट $SrSO_4$ स्ट्रॉन्शियनाइट $SrCO_3$, बैराइट $BaSO_4$, तथा विदेराइट $BaCO_3$ बनते हैं। भू-पर्पटी में स्ट्रान्शियन तथा बेरियम की मात्रा क्रमशः 0.04 तथा 0.05 प्रतिशत (द्रव्यमान) है अर्थात कैल्सियम की तुलना में बहुत कम हैं।

धात्विक बेरियम तथा स्ट्रॉन्शियम बहुत ही सक्रिय, शीघ्रता से वायु में उपचयित हो जाते हैं, जल के साथ तीव्रता से अभिक्रिया करते हैं (विशेषकर बेरियम), और अनेक तत्वों के साथ प्रत्यक्ष रूप से मिल जाते हैं।

स्ट्रॉन्शियम तथा बेरियम ऑक्साइड SrO तथा BaO कैल्शियम ऑक्साइड के काफ़ी समान हैं। दोनों धातु परऑक्साइड भी बनाते हैं। बेरियम ऑक्साइड को वायु में लगभग 500° सें० तक गर्म करने पर बेरियम परऑक्साइड BaO_2 प्राप्त होती है। उच्च तापमान पर, यह पुनः ऑक्साइड और ऑक्सीजन में वियोजित हो जाती है। बेरियम परऑक्साइड, सोडियम परऑक्क्साइड की भाँति, विरंजन में प्रयुक्त की जाती है।

स्ट्रॉन्शियम तथा बेरियम–हाइड्रॉसाइड $Sr(OH)_2$ तथा $Ba(OH)_2$ प्रबल क्षारक हैं जो जल में कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड की तुलना में अधिक शीघ्रता से विलीन हो जाते हैं: एक लीटर 20° सें० ताप पर 8 ग्राम स्ट्रॉन्शियम हाइड्रॉक्साइड तथा 38 ग्राम स्ट्रॉन्शियम हाइड्रॉक्साइड विलीन हो जाते हैं। बेरियम हाइड्रॉक्साइड का संतृप्त विलयन बैराइटा-जल कहलाता है तथा इसे प्रायः अभिकर्मक के रूप में प्रयुक्त करते हैं।

स्ट्रॉन्शियम तथा बेरियम लवण कैल्सियम लवणों के समान होते हैं। कार्बोनेट तथा सल्फ़ेट $SrCO_3$, $BaCO_3$, $SrSO_4$ तथा $BaSO_4$, बहुत कम जल में विलीन

जाते हैं और उस विलयन में अवक्षेपन करते हैं जिसमें स्ट्रॉन्शियम तथा बेरियम आयन CO_3^{2-} या SO_4^{2-} आयनों से मिलते हैं। इस गुण का उपयोग अन्य धातुओं से स्ट्रॉन्शियम तथा बेरियम को पृथक करने में किया जाता है।

इन तीनों धातुओं में विभेद उनके रंग से किया जा सकता है जो इनके वाष्पशील लवण ज्योतिहीन ज्वाला को ज्योतिहीन बना देते हैं; कैल्सियम के लवण ज्वाला को लाल बना देते हैं, स्ट्रॉन्शियम लवण–किरमिजी बना देते हैं, तथा बेरियम लवण पीत हरा बना देते हैं।

माध्यमिक उपग्रुप

इस उपग्रुप के तत्व जिंक, कैडमियम तथा पारद, परमाणु के संयोजकता स्तर में दो इलेक्ट्रॉन तथा उसके बाद के स्तर में 18 इलेक्ट्रॉन रखते हैं। इनके परमाणुओं के संयोजकता इलेक्ट्रॉनी कोशों की आकृति निम्न सूत्रों द्वारा व्यक्त की जा सकती है।
$(n-1)s^2 \ (n-1)p^6 \ (n-1)d^{10}ns^2$

इन धातुओं के कुछ गुण तालिका 12 में दिए गए हैं।

मुख्य उपग्रुप के तत्वों के अपचयन गुणों की तुलना में जिंक उपग्रुप तत्वों के अपचयन गुण अधिक क्षीण माने जाते हैं। इसका कारण है कि मुख्य उपग्रुप की तुलना में इन तत्वों के परमाणुओं का आकार छोटा होता है तथा इसलिए इनकी आयनन ऊर्जा अधिक होती है (तालिका 11 और तालिका 12 में दिए गए आँकड़ों की तुलना कीजिए)।

जिंक, कैडमियम तथा पारद के परमाणुओं में, जैसा कि ताम्र उपग्रुप तत्वों के परमाणुओं में था, अन्तिम से अगला इलेक्ट्रॉनी स्तर का d-उपस्तर पूर्णतः भरा हुआ है। लेकिन जिंक उपग्रुप तत्वों में यह उपस्तर पहले से ही काफ़ी स्थायी है, तथा इसमें इलेक्ट्रॉन के निष्कासन के लिए बहुत अधिक ऊर्जा की आवश्यकता है। इसीलिए, विचाराधीन तत्व अपने यौगिकों में $+2$ उपचयन अवस्था प्रदर्शित करते हैं। इसके अतिरिक्त, पारद यौगिक बनाता है जिसमें इसकी उपचयन अवस्था $+1$ होती है। लेकिन जैसा कि आगे आने वाले पृष्ठों पर बताया गया है (देखिए विभाग 102), इन यौगिकों में भी पारद को द्विसंयोजी मानना चाहिए।

जिंक उपग्रुप तत्वों की एक विशेषता यह है कि इनके यौगिक बनाने की प्रवृत्ति के आधार पर यह ताम्र उपग्रुप से मिलते हैं।

100. जिंक (Zincum). जिंक के मुख्य प्राकृतिक यौगिक जिनसे इसे प्राप्त किया जाता है, खनिज स्मिथसोनाइट या शुष्क-अस्थि-अयस्क $ZnCO_3$ और जिंक ब्लेंड या स्फ़ैलेराइट ZnS हैं। भू-पर्पटी में जिंक की कुल मात्रा 0.01 प्रतिशत (द्रव्यमान) है।

तालिका 12

ग्रुप II के माध्यमिक उपग्रुप के तत्त्वों के कुछ गुण.

	Zn	Cd	Hg
परमाणु की संयोजकता तथा पूर्ववर्ती स्तरों की आकृति	$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$	$5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$
परमाण्वीय अर्धव्यास, ना० मी०	0.139	0.156	0.160
आयनन ऊर्जा			
$E \rightarrow E^+$, eV	9.39	8.99	10.44
$E \rightarrow E^{2+}$, eV	17.96	16.91	18.75
$^{2+}$ आयन का अर्धव्यास, ना० मी०	0.083	0.099	0.112
25° सें० पर धातु के कणीकरण की मानक ऐन्थैल्पी, KJ प्रति मोल परमाणु	130.5	111.7	61.5
घनत्व, ग्रा०/सें० मी०^3	7.13	8.65	13.546*
गलनांक, °सें०	419.5	321.0	−38.89
क्वथनांक, °सें०	906	767	356.66
$E^{2+} + 2e^- = E$, V प्रक्रिया का मानक इलैक्ट्रोडी विभव	−0.763	−0.403	0.850

* 20° सें० पर

अधिकांश ज़िंक अयस्कों में जिक की कम मात्रा होती है, इसलिए इन्हें सर्वप्रथम सान्द्रित किया जाता है ताकि ज़िंक सान्द्रण प्राप्त हो सके। अन्तिम का भर्जन करके ज़िंक सल्फ़ाइड से ऑक्साइड तैयार की जाती है :

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2 \uparrow$$

भर्जन को बहु चुल्ली भट्टिओं या बहुस्तंभों वाली भट्टियों में किया जाता है। गत समय में ज़िंक का भर्जन तरलित संस्तर भट्टी में किया जाता है जो काफ़ी प्रचलित हो गई है।

अत्यधिक महीन अवचूर्णित ढेलों की तरलित संस्तर विधि उद्योग की कई शाखाओं में प्रचलित हो गई है। यह विधि निम्न प्रकार है : एक जाली पर रखे गए पाऊडर

पदार्थ की परत के नीचे से वायु (या गैस) को बहुत तेज़ी से झोंका जाता है, ताकि यह पदार्थ के अन्दर प्रवेश करके उसे तीव्रता से इस प्रकार मिला दे जैसे कि वह तरल अवस्था में आ गया हो।

ठोस पदार्थ और गैस के एक दूसरे के सम्पर्क में आने पर तरलित संस्तर में रासायनिक अभिक्रिया की गति बहुत अधिक हो जाती है। तरलित संस्तर में भर्जन करने के फ़लस्वरूप सामान्य भर्जन भट्टिओं की तुलना में जिंक का उत्पादन तीन या चार गुणा अधिक हो जाता है और अधिक पूर्ण भी हो जाता है।

जिंक के अपचयन की अन्य विधि है इसके सल्फ़ेट से वैद्युत अपघटन द्वारा पृथक्करण। अन्तिम को प्राप्त करने के लिए जिंक सान्द्रण को सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ भर्जन किया जाता है। ज़िंक एक श्वेत धातु है जिसकी ग्रे द्युति होती है, यह सामान्य ताप पर काफ़ी भंगुर होता है लेकिन 100° से 150° सें० पर यह काफ़ी भली प्रकार मुड़ जाता है और इससे चादरें बनाई जा सकती हैं। 200° सें० तापमान पर गर्म करने से ज़िंक बहुत भंगुर बन जाता है। वायु में इसके सतह के ऊपर ऑक्साइड या बेसिक कार्बोनेट की एक परत जम जाती है जो इसके और अधिक उपचयन होने से रक्षा करती है। हालांकि वैद्युत-गतिज शृँखला में यह हाइड्रोजन से काफ़ी पहले आता है फिर भी वायु इस पर प्रक्रिया नहीं करती, इसका कारण यह है कि इसकी सतह पर जल के साथ अभिक्रिया के फ़लस्वरूप हाइड्रॉक्साइड की एक परत जम जाती है जो वस्तुतः अविलेय है तथा प्रभिक्रिया को आगे बढ़ने से रोकती है। हालांकि, तनु अम्लों में शीघ्रता से विलीन होकर यह क्षीण लवण बनाता है। इसके अतिरिक्त बेरियम तथा अन्य धातुओं की भांति जो उभयधर्मी हाइड्रॉक्साइड बनाते हैं, ज़िंक क्षारों में विलीन हो जाता है। यदि वायु में ज़िंक को काफ़ी अधिक गर्म किया जाय तो इसकी वाष्प ज्वलित होकर हरी-श्वेत ज्वाला बनाएगी और ZnO का उत्सर्जन होगा।

ज़िंक के बहुत अधिक उपयोग हैं। इसका अधिकांश भाग लौह तथा इस्पात की वस्तुओं पर परत चढ़ाने में प्रयुक्त होता है ताकि इन वस्तुओं को वायुमण्डलीय अवस्थाओं व जल में इस्तेमाल किया जा सके। ज़िंक की परत आधारभूत धातु की संक्षारण से काफ़ी अच्छी प्रकार अनेक वर्षों तक रक्षा करती है। लेकिन अत्यधिक निम्न वायु में तथा ताप के अत्यधिक उतार-चढ़ाव में और समुद्री जल में यह निष्प्रभावी होती है। एल्यूमीनियम, ताम्र तथा मैग्नीशियम के साथ ज़िंक के ऐलॉयों का अनेक प्रकार का औद्योगिक प्रयोग है। ताम्र के साथ ज़िंक, ऐलॉयों का एक महत्त्वपूर्ण ग्रुप बनता है—पीतल (देखिए पृष्ठ 279)।

ज़िंक की काफ़ी अधिक मात्रा गैल्वनी सैल के निर्माण में प्रयुक्त की जाती है।

वर्तमान समय में सभी गल्वेनिक सैलों में मैंगे निज-ज़िंक सैल सर्वाधिक प्रचलित है। यह अनेक प्रकार के हैं लेकिन ये सभी ज़िंक और मैंगनीज़ डाइऑक्साइड के बीच

उपापचयन अभिक्रिया पर आधारित हैं। इस विन्यास के तत्वों में एक इलेक्ट्रोड ज़िंक से बना होता तथा दूसरा MnO_2 से। दोनों इलेक्ट्रोड अमोनियम क्लोराइड विलयन में होते हैं।

सेल के कार्य के समय ज़िंक का उपचयन हो जाता है :

$$2Zn = 2Zn^{2+} + 4e^-$$

प्राप्त होने वाले ज़िंक आयनों का कुछ भाग अमोनियम अम्लों के साथ मिलकर एक मिश्रित आयन बनाता है :

$$Zn^{2+} + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4]^{2+}$$

अमोनियम आयन के जलापघटन के फ़लस्वरूप विलयन में अमोनिया के अणु बनते हैं (देखिए भाग 1 पृष्ठ 312):

$$4NH_4^+ + 4H_2O \rightleftarrows 4NH_3 + 4H_3O^+$$

ज़िंक के उपचयन में बनने वाले इलेक्ट्रॉन एक बाह्य परिपथ के द्वारा मैंगेनीज़ डाइऑक्साइड में चले जाते हैं जो अपचयित होकर अनेक उत्पाद बनाती है। MnOOH यौगिक, जिसमें मैंगनीज़ की अपचयन संख्या +3 है सबसे अधिक उत्पादित होता है :

$$4MnO_2 + 4H^+ + 4e^- = 4MnOOH$$

अतएव, सेल का ज़िंक इलेक्ट्रोड ऐनोड है और ऋणावेशित होता है जबकि MnO_2 कैथोड है तथा धनावेशित है।

सेल के कार्य के समय NH_4^+ तथा Cl^- आयन उन दिशाओं में गति करते हैं जो इलेक्ट्रोडों पर घटने वाली प्रक्रिया के अनुसार होती है। चूंकि ज़िंक इलेक्ट्रोड पर ज़िंक धनायन विलयन में प्रकट हो जाते हैं जबकि कैथोड पर विलयन लगातार H^+ धनायनों को निष्कासित करता रहता है, प्राप्त होने वाले वैद्युत क्षेत्र में NH_4^+ आयन कैथोड की ओर तथा Cl^- आयन ऐनोड की ओर गति करते हैं। अतः शेष सभी भागों में विलयन वैद्युतिक रूप से निष्क्रिय रहता है।

यदि हम सेल के कार्य के समय घटने वाली प्रत्येक प्रक्रिया के क्रमशः चार समीकरणों का योग करें तो सेल में होने वाली उपापचयन क्रिया का कुल समीकरण प्राप्त होगा :

$$2Zn + 4MnO_2 + 4NH_4^+ = Zn^{2+} + [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 4MnOOH$$

मैंगनीज़-ज़िंक सेलों में विलयन, इसके साधारण अर्थ में, नहीं होता है। कुछ स्थितिओं में सेल के कार्य के लिए आवश्यक NH_4Cl का विलयन एक पेस्ट के रूप में होता है, तथा अन्य स्थितियों में इलेक्ट्रोडों के बीच रखे गए गत्ते को संसेचित कर देता है। यही कारण है कि इन गैल्वेनी सेलों को शुष्क सेल भी कहते हैं।

धारा के स्रोत के रूप में शुष्क सेल का उपयोग संचार, विभिन्न उपकरणों तथा गणनी के लिए किया जाता है।

वायु जिंक सेल। यहाँ जिंक ऋणात्मक इलेक्ट्रोड है, तथा वायु की ऑक्सीजन (सक्रिय कार्बन तथा ग्रेफ़ाइट से बने मिश्रण द्वारा सरन्ध्र इलेक्ट्रोड में वायु भर दी जाती है)। एक धनात्मक इलेक्ट्रोड है। इलेक्ट्रोड विलयन ग्रान्तर्पृष्ठ में ऑक्सीजन का विसरण हो जाता है। वैद्युत ग्रपघट्य के रूप में NaOH या NH_4Cl के विलयन प्रयोग किये जाते हैं।

इस प्रकार के सेल के कार्य के समय इस में उपापचयन ग्रभिक्रिया स्थान लेती है जो एक क्षारीय वैद्युत ग्रपघट्य के लिए निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त होती है:

$$Zn + \frac{1}{2} O_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2O$$

जिंक के यांत्रिकीय तथा संक्षारण गुण इसमें विद्यमान धातुओं की कम मात्रा पर निर्भर करते हैं। उदाहरणतः, लौह की थोड़ी सी मात्रा की विद्यमानता से जिंक की भंगुरता बढ़ जाती है तथा इसके ऐलॉय भी ग्रधिक भंगुर हो जाते हैं जिससे उनके साथ कार्य करना कठिन हो जाता है। इससे ग्रम्लों में जिंक के संक्षारण की गति भी बढ़ जाती है। यही कारण है कि जिंक की उच्चकोटि के ऐलॉयों में ग्रन्य धातुओं की नगण्य मात्रा ही होती है। उदाहरणतः इन में लेड की मात्रा कभी भी 0.01 प्रतिशत तथा लौह की मात्रा 0.1 प्रतिशत से ग्रधिक नहीं होनी चाहिए।

जिंक ऑक्साइड ZnO एक रोएंदार श्वेत पाऊडर है जो गर्म करने पर पीला बन जाता है, लेकिन शीतित किए जाने पर पुनः श्वेत बन जाता है। जिंक ऑक्साइड का उपयोग श्वेत तैल पेन्ट (जिंक श्वेत) के निर्माण में, चिकित्सा तथा प्रसाधन सामग्री में (विभिन्न प्रकार के मरहम बनाने में) किया जाता है। जिंक ऑक्साइड की काफ़ी ग्रधिक मात्रा रबड़ के पूरक के रूप में प्रयुक्त होती है।

जिंक हाइड्रॉक्साइड $Zn(OH)_2$ एक श्वेत ग्रवक्षेप के रूप में प्राप्त होता है जब जिंक लवणों के विलयनों का क्षार के साथ ग्रभिक्रिया होती है:

$$Zn^{2+} + 2OH^- = Zn(OH)_2 \downarrow$$

यह ग्रवक्षेप ग्रम्लों में शीघ्रता से विलीन होकर जिंक लवण बनाता है तथा क्षारों की ग्रत्यधिक मात्रा की उपस्थिति में ज़िंकेट बनाता है। इस प्रकार जिंक हाइड्रॉक्साइड एक उभयधर्मी यौगिक है। जैसे: निम्न ग्रभिक्रिया NaOH के साथ घटती है:

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

बेरिलियम हाइड्रॉक्साइड से बेरीलेट प्रक्रिया की भांति (पृष्ठ 325), ज़िंकेट के बनने में भी न केवल $Zn(OH)_2$ में धातु द्वारा हाइड्रोजन का विस्थापन नहीं होता

है बल्कि हाइड्रॉक्साइड आयनों का आकर्षण भी होता है। विशेष रूप से, हाइड्रॉक्सी-जिंकेट, जिन के क्रमश: सूत्र हैं $Na_2[Zn(OH)_4]$ तथा $Ba_2[Zn(OH)_6]$ ठोस अवस्था में पृथक कर लिए गए हैं।

धात्विक ज़िंक का क्षारों में विलयन हाइड्रॉक्सीज़िंकेट बनाता है जैसे :

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2 \uparrow$$

ज़िंक हाइड्रॉक्साइड अमोनिया के जलीय विलयन में भी विलीन हो जाती है और एक मिश्रित आयन बनाती है :

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

ज़िंक हाइड्रॉक्साइड एक क्षीण वैद्युत अपघट्य है। इसलिए सभी ज़िंक के लवण जिन में ज़िंकेट सम्मिलित हैं, जल में जलापघटित हो जाते हैं।

ज़िंक सल्फ़ेट $ZnSO_4$। यह लवण $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ संयोजन वाला क्रिस्टल हाइड्रेट के रूप में जलीय विलयन से पृथक होता है, तथा इस स्वरूप में इसे श्वेत विट्रॉयल कहते हैं। इसका उपयोग रंजन तथा कपड़े पर मुद्रण में, ज़िंक विलेपन में (वैद्युत अपघट्य के मुख्य घटक के रूप में), चिकित्सा में, तथा अन्य ज़िंक यौगिकों के निर्माण में प्रारम्भिक पदार्थ के रूप में किया जाता है।

ज़िंक क्लोराइड $ZnCl_2$ निर्जलीय अवस्था में बहुत कठिनाई से प्राप्त होता है। इसमें प्राय: 5 प्रतिशत जल तथा क्षारीय क्लोराइड होती है। $ZnCl_2$ का विलयन धातुओं के अम्लोपचार में, सोल्डन में, यह सोल्डन के समय धातुओं की सतह से ऑक्साइडों की परतों को हटाने में मदद करता है, प्रयुक्त किया जाता है। अमोनिया टेट्राक्लोरोज़िंकेट $(NH_4)_2[ZnCl_4]$ या $(ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl)$ भी इसी कार्य के लिए सोल्डन तथा वेल्डन में प्रयुक्त किया जाता है।

ज़िंक सल्फ़ाइड ZnS – एक ऐसा सल्फ़ाइड है जो बहुत कम मिलता है जिसका रंग श्वेत है। जब ज़िंक लवणों के साथ क्षारीय धात्विक सल्फ़ाइड या अमोनियम सल्फ़ाइड अभिक्रिया करते हैं तो यह प्राप्त होता है :

$$Zn^{2+} + S^{2-} = ZnS \downarrow$$

ज़िंक सल्फ़ाइड तथा ज़िंक ऑक्साइड उन पदार्थों में से हैं जो प्रदीप्त होते हैं – अर्थात् इन पर विकीरित ऊर्जा या इलेक्ट्रॉनों के प्रभाव से शीत प्रकाश का उत्सर्जन होता है। प्रदीप्ति का विज्ञान और इंजीनियरी में काफ़ी अधिक प्रयोग है। उदाहरणत: इनका अत्यधिक महत्व प्रदीप्ति विश्लेषण में है, प्रदीप्ति लैम्पों का उपयोग प्रकाश के लिए किया जाता है, तथा कैथोड किरण नलिका का अत्यन्त महत्वपूर्ण भाग एक प्रदीप्ति पट होता है।

प्रदीप्ति विश्लेषण का आधार भिन्न-भिन्न पदार्थों के दीप्तिमान होने की भिन्न-भिन्न प्रकृति है। इसके द्वारा हम मिश्रणों में नगण्य मात्रा वाले पदार्थों की विद्यमानता

ज्ञात कर सकते हैं, तथा उन पदार्थों या वस्तुओं के बीच विभेद किया जा सकता है जो दृश्य प्रकाश में एक समान लगती है। इसकी मदद से काँच तथा बीजों का चयन किया जाता है, धात्विक वस्तुओं में सूक्ष्म त्रुटियाँ ज्ञात की जा सकती है। इसका उपयोग बिटूमेन तथा पेट्रोलियम के निक्षेप और यूरेनियम अयस्क के निक्षेप की खोज करने में किया जाता है। प्रदीप्ति विश्लेषण का अत्यन्त महत्व चिकित्सा तथा अपराध विज्ञान में, विभिन्न धब्बों के प्रकृति को ज्ञात करने में, तथा कागज़ों की जालसाज़ी और गुप्त लेखों को ज्ञात करने में है। इस प्रकार के विश्लेषणों की संवेदनशीलता अत्यधिक उच्च होती है। इसके अतिरिक्त, इसके द्वारा विचाराधीन वस्तु का विनाश नहीं होता है जो कभी-कभी बहुत महत्वपूर्ण होती है।

प्रदीप्त दिवस प्रकाश लैम्पों में उनमें विद्यमान पारद की वाष्प, जब उसमें से धारा का प्रवाह किया जाता है, परा बैंगनी विकीरण उत्सर्जित करती है जो लैम्प के आन्तरिक सतह पर एक महीन परत के पदार्थों को प्रदीप्त कर देती है। इस पदार्थ — संदीपक — का चयन इस प्रकार किया जा सकता है कि उनके विकीरण का स्पेक्ट्रमी संयोजन दिन के प्रकाश की भाँति हो। कैथोड-किरण नलिका में संदीपकों का उपयोग बहुत अधिक महत्व रखता है: कैथोड दोलन लेखी में, दूरदर्शन यन्त्र में,इत्यादि। दूरदर्शन यंत्रों की स्क्रीन प्रायः ज़िंक सल्फ़ाइड से बनी होती है।

101. कैडमियम (Cadmium). अपने गुणों के आधार पर कैडमियम ज़िंक से काफ़ी मिलता है तथा यह प्रायः ज़िंक अयस्क में अधिमिश्रण के रूप में पाया जाता है। जहाँ तक इसकी उपलब्धि का प्रश्न है तो यह ज़िंक से काफ़ी निम्नतर हैं, भू-पर्पटी में कैडमियम की कुल मात्रा लगभग 10^{-5} प्रतिशत द्रव्यमान है।

कैडमियम को प्राप्त करने के लिए ज़िंक उत्पादन में बचने वाले अवशेषों की प्रक्रिया सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ की जाती है जिसके फ़लस्वरूप ज़िंक से धात्विक कैडमियम की प्राप्ति होती है:

$$CdSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cd$$

इस उत्पाद का परिष्करण करने के लिए इसे तनु सल्फ्यूरिक अम्ल में विलीन करने के पश्चात् वैद्युत अपघटन किया जाता है।

कैडमियम एक रजत रंग का मृदु आघातवर्ध्यनीय तथा तन्य धातु है। वैद्युत गतिज श्रेणी में यह ज़िंक के बाद आता है, लेकिन हाइड्रोजन से पहले आता है और अम्लों से इसका विस्थापन कर देता है। चूंकि $Cd(OH)_2$ एक क्षीण वैद्युत अपघट्य है, तो कैडमिडम लवणों का जलापघटन हो जाता है, तथा उनके विलयनों की अभि-क्रिया अम्लीय होती है।

कैडमियम धीमें न्यूट्रॉनों का काफ़ी अधिक अवशेषण कर लेता है। यही कारण है कि नाभिकीय रिएक्टरों में शृंखला अभिक्रिया की गति पर नियन्त्रण रखने के लिए कैडमियम की छड़ें प्रयुक्त की जाती हैं। कैडमियम का उपयोग क्षारीय बैटरियों में

(देखिए विभाग 130) किया जाता है तथा यह कुछ ऐलॉयों का घटक भी है। उदाहरणतः, लगभग एक प्रतिशत कैडमियम वाले ताम्र के ऐलॉय (कैडमियम तांबा) तार, टेलीफ़ोन तथा ट्रॉली बसों की तारें बनाने में प्रयुक्त किए जाते हैं क्योंकि यह ऐलॉय ताम्र की तुलना में अधिक प्रबल होते हैं तथा टिकाऊ होते हैं। अनेक संगलनीय ऐलॉय, उदाहरणतः स्वचालित अग्नि शामकों में प्रयुक्त किए जाने वाले ऐलॉय, कैडमियम से बने होते हैं। यद्यपि इसकी क़ीमत अपेक्षाकृत काफ़ी अधिक होती है, फ़िर भी कैडमियम का उपयोग इस्पात की वस्तुओं की कैडमियम लेपन में किया जाता है क्योंकि उनकी सतह पर एक आक्सॉइड परत जम जाती है जिसका रक्षी प्रकार्य होता है। समुद्री जल तथा कुछ अन्य अवस्थाओं के लिए ज़िंक लेपन की तुलना में कैडमियम लेपन काफ़ी प्रभावी होता है। काफ़ी गर्म किये जाने पर कैडमियम ज्वलित हो उठता है और भूरी कैडमियम आक्सॉइड CdO बानता है।

कैडमियम हाइड्रॉक्साइड $Cd(OH)_2$, ज़िंक हाइड्रॉक्साइड के विपरीत, अम्लीय गुण काफ़ी अधिक प्रदर्शित नहीं करता है तथा क्षारों में वस्तुतः विलीन नहीं होता है।

कैडमियम के लवणों में हम कैडमियम सल्फ़ाइड CdS की चर्चा करेंगे जो एक पीले अवक्षेप के रूप में हाइड्रोजन सल्फ़ाइड के साथ कैडमियम लवणों की अभिक्रिया के फ़लस्वरूप विलयन से प्राप्त होता है। कैडमियम सल्फ़ाइड का उपयोग पीले पेंट तथा रंगीन काँच बनाने में किया जाता है।

सभी कैडमियम यौगिक जल तथा तनु अम्लों में विलेय होते हैं और यह सब विषैले होते हैं। कैडमियम ऑक्साइड (धुआँ) वाली वायु का निश्वास काफ़ी हानिजनक होता है।

102. पारद (Hydrargyrum). प्रकृति में पारद बहुत ही कम मिलता है। भू-पर्पटी में पारद की कुल मात्रा केवल लगभग 10^6 प्रतिशत (द्रव्यमान) है। प्राकृतिक पारद के अन्तर्वेश कभी-कभी शैलों में पाए जाते हैं लेकिन मुख्यतः प्रकृति में यह एक तीव्र लाल पारद सल्फ़ाइड HgS जिसे सिनबार कहते हैं के रूप में पाइ जाती है। यह खनिज लाल पेन्ट बनाने में प्रयुक्त किया जाता है।

अयस्क का भर्जन करके पारद सिनेबार से बनाई जाती है। पारद वाष्प के रूप में पृथक हो जाती है और शीतित पात्र में संघनित्र हो जाती है:

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2 \uparrow$$

पारद एकमात्र ऐसा धातु है जो सामान्य ताप पर द्रवित होता है। रासायनिक उद्योग में इसके अनेक उपयोग हैं: सोडियम हाइड्रॉक्साइड तथा क्लोरीन के वैद्युत-अपघट्य के उत्पादन में यह कैथोड के रूप में प्रयुक्त किया जाता है, अनेक कार्बनिक यौगिकों के उत्पादन में तथा यूरेनियम स्लग के वियोजन में (परमाणवीय ऊर्जा इंजीनियरी में) उत्प्रेरक के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। इसका उपयोग दिवस

प्रकाश लैम्पों (देखिए अध्याय 100), क्वार्टज़ लैम्पों, मैनोमीटरों तथा थर्मामीटरों के निर्माण में किया जाता है। खनन में पारद का प्रयोग अधात्विक अशुद्धियों को स्वर्ण से पृथक करने में किया जाता है।

पारद में अनेक धातुओं का विलयन हो सकता है और यह द्रवित या ठोस ऐलॉय, जिन्हें अमलगम कहते हैं, बनाते हैं।

सोडियम अमलगम के उपयोग एक अपचायक के रूप में काफ़ी प्रचलित हैं। टिन तथा रजत अमलगम दंतपूर्ति के लिए किये जाते हैं।

स्वर्ण अमलगम काफ़ी सरलता से प्राप्त हो जाता है, और इसलिए स्वर्ण की वस्तुएं पारद के सम्पर्क में नहीं लानी चाहिए। लौह इसके साथ अमलगम नहीं बनाता है अतएव पारद को इस्पात के पात्रों में स्थानांतरित किया जा सकता है।

पारद में प्रायः अन्य धातु अशुद्धियों के रूप में विद्यमान होते हैं। अशुद्धियों का अधिकांश भाग पारद को पारद (II) नाइट्रेट के विलयन के साथ उत्तेजित करके निष्कासित किया जा सकता है। वैद्युत गतिज श्रेणी में पारद से पूर्व सभी धातु (ये अधिकांश धातु हैं) विलयन में प्रवेश कर जाते हैं तथा पारद की तुल्य मात्रा को इससे विस्थापित कर देते हैं। पारद का सम्पूर्ण परिष्करण इसके अनेक बार आसवन से होता है, तथा श्रेष्ठतम परिष्करण कम दाब पर प्राप्त होता है।

पारद की वाष्प अत्यधिक विषैली होती है तथा यह काफ़ी अधिक विषाक्त कर सकती है। यहाँ तक कि सामान्य ताप पर बनने वाली इसकी नगण्य रूप में वाष्प विषाक्त कर सकती है। यही कारण है कि पारद के साथ कार्य करते समय अत्यधिक ध्यान की आवश्यकता है। पारद को खुले पात्र में नहीं रखना चाहिए तथा कार्य के समय इसे इनैमेल वाले या लौह की तश्तरी पर रखना चाहिए, फ़र्श पर गिरी हुई पारद अत्यधिक हानिजनक होती है। फ़र्श पर गिरकर यह बहुत अधिक छोटी-छोटी बून्दों में टूट जाती है और फ़र्श के दरारों में प्रवेश करके वायु को काफ़ी दीर्घ समय तक विषाक्त कर देती है। इसलिए यदि पारद फ़र्श पर गिर जाय तो इसे तुरन्त ही एक निर्वात क्लीनर की सहायता से एकत्रित्त कर लेना चाहिए। पारद को निकालने के लिए विशेष अभिकारी प्रयोग किये जाते हैं जिन्हें डीमर्क्यूराइज़र कहते हैं। इसके उदाहरण हैं सल्फ़र पाऊडर, $FeCl_3$ का 20 प्रतिशत विलयन, खनिज तेल का इमल्शन तथा जल युक्त सल्फ़र और आयोडीन का पाऊडर, तथा $KMnO_4$ का 10 प्रतिशत विलयन जिसे हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ अम्लीयकरण किया जा चुकाहो।

ज़िंक उपग्रुप धातुओं में पारद सर्वाधिक निम्न सक्रियता रखता है, क्योंकि इसके परमाणुओं की आयनन ऊर्जा काफी अधिक होती है (देखिये तालिका 12)। हाइड्रोक्लोरिक तथा तनु सल्फ्यूरिक अम्ल और क्षार पारद के साथ अभिक्रिया नहीं करते हैं। यह नाइट्रिक अम्ल में शीघ्रता से विलीन हो जाता है। गर्म किये जाने पर सान्द्रित सल्फ्यूरिक अम्ल पारद को विलीन कर देता है।

सामान्य ताप पर वायु में पारद का उपचयन नहीं होता है। काफी देर तक गर्म किये जाने पर जब इसका तापमान क्वथनाँक के समीप आ जाए तो पारद वायु की आक्सीजन के साथ मिलकर लाल पारद (II) आक्साइड HgO बनाती है जो और अधिक ताप तक गर्म किये जाने पर पुनः पारद तथा आक्सीजन में वियोजित हो जाती है। इस यौगिक में पारद की उपचयन संख्या +2 है। पारद की एक अन्य आक्साइड भी है–पारद (I) आक्साइड Hg_2O जिस में इसकी उपचयन संख्या +2 है।

सभी पारद (I) यौगिकों में पारद के पारद परमाणु आबन्धित होते हैं तथा द्वि-संयोजी ग्रुप बनाते हैं: $-Hg_2-$ या $-Hg-Hg-$।

अतएव, इन यौगिकों में भी पारद द्वि-संयोजी है, लेकिन एक संयोजी इकाई प्रत्येक पारद परमाणु को उसके दूसरे परमाणु के साथ आबन्धित करती है। यह आबन्ध पारद (I) लवणों के विलयनों में, जिन में पारद आयन विद्यमान होते हैं, बना रहता है। अतएव, एकल संयोजी अम्लीय अवशेष R वाले पारद (I) लवणों के संयोजन को मूलानुपाती सूत्र HgR द्वारा व्यक्त नहीं करना चाहिये, बल्कि Hg_2R_2 सूत्र द्वारा व्यक्त करना चाहिये (जैसे Hg_2Cl_2)।

पारद का एक गुण यह है कि इसकी कोई भी हाइड्रोआक्साइड ज्ञात नहीं है। जब इनका निर्माण सम्भव लगता है तो निर्जलीय आक्साइड प्राप्त होती है। उदाहरणतः, जब पारद (I) लवणों के साथ क्षार अभिक्रिया करते हैं तो एक भूरे रंग का श्याम पारद (I) आक्साइड का अवशेप प्राप्त होता है:

$$Hg_2^{2+} + 2OH^- = Hg_2O \downarrow + H_2O$$

ठीक इसी प्रकार पारद (II) लवणों के विलयनों से क्षार पारद (II) आक्साइड अवक्षेपित करते हैं।

$$Hg^{2+} + 2OH^- = HgO \downarrow + H_2O$$

प्राप्त होने वाला अवक्षेप पीले रंग का होता है लेकिन गर्म किये जाने पर यह पारद (II) आक्साइड के लाल रंग में रूपाँतरित हो जाता है।

पारद (I) नाइट्रेट $Hg_2(NO_3)_2$ एक कम पाया जाने वाला पारद (I) के लवणों का अविलेय लवण है। यह तनु शीतित नाइट्रिक अम्ल और अतिरिक्त पारद के साथ अभिक्रिया के फलस्वरूप प्राप्त होता है:

$$6Hg + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO \uparrow + 4H_2O$$

पारद (I) क्लोराइड या कैलोमेल Hg_2Cl_2 एक श्वेत पाउडर है जो जल में अविलेय है। इसे प्राप्त करने के लिए $HgCl_2$ तथा पारद के मिश्रण को गर्म किया जाता है:

$$HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2$$

कैलोमेल को प्राप्त करने की अन्य विधि है – हाइड्रोजन क्लोराइड या सोडियम क्लोराइड को विलीन पारद (I) लवणों के साथ अभिक्रिया करना :

$$Hg_2^{2+} + 2Cl^- = Hg_2Cl_2 \downarrow$$

पारद (II) नाइट्रेट $Hg_2(NO_3)_2$ को प्राप्त करने के लिए गर्म नाइट्रिक अम्ल की अतिरिक्त मात्रा की पारद के साथ अभिक्रिया की जाती है। यह जल में काफी भली प्रकार विलीन हो जाता है। तनु विलयन में स्वतन्त्र अम्ल को अनुपस्थिति में इसका जलापघटन हो जाता है और आधारभूत लवण का एक अवक्षेप प्राप्त होता है $HgO \cdot Hg(NO_3)_2$। जब जल की अधिक मात्रा में इसे गर्म किया जाता है तो इस आधारभूत लवण का वियोजन हो जाता है तथा पारद (II) आक्साइड एक उत्पाद के रूप में प्राप्त होती है।

पारद (II) क्लोराइड या संक्षारण ऊर्ध्वपातज $HgCl_2$ क्लोरीन और पारद की प्रत्यक्ष अभिक्रिया के फलस्वरूप प्राप्त होता है। यह एक रंगहीन पदार्थ है जो अपेक्षाकृत शीतित जल में कम विलेय है (100 ग्राम जल में 20° सें० पर 6.6 ग्राम विलीन होता है)। तापमान की वृद्धि होने पर पारद (II) क्लोराइड की विलेयता काफी अधिक बढ़ जाती है, तथा यह 100 ग्राम जल में 100° सें० पर 58 ग्राम विलीन कर देती है। विलयन से इसका क्रिस्टलीयकरण एक लम्बे द्युतिमान प्रिज्म के रूप में होता है। परम्परागत रूप से यह लवण पारद (II) सल्फेट तथा सोडियम क्लोराइड को गर्म करके प्राप्त किया जाता है :

$$HgSO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + HgCl_2$$

पारद (II) क्लोराइड का उर्ध्वपातन होता है। यही कारण है कि इसे संक्षारण उर्ध्वपातज भी कहा जाता है।

पारद (II) क्लोराइड का जलीय विलयन वस्तुतर वैद्युत का सुचालक नहीं है। इस प्रकार यह उन कम पाये जाने वाले लवणों में से एक लवण है जो जलीय विलयन में आयनन नहीं करते हैं। जैसा कि भाग 1 पृष्ठ 181 में बताया जा चुका है इस का कारण Hg^{2+} आयन का उच्च ध्रुवण बल है।

पारद (II) क्लोराइड अन्य विलीन लवणों की भाँति, एक प्रबल विष है। इसका उपयोग बीजों की प्रक्रिया में, चर्मशोध की प्रक्रिया में, अन्य पारद यौगिकों के बनाने में, कपड़े के रंजन में, तथा कार्बनिक संश्लेषण में उत्प्रेरक के रूप में तथा कोटनाशी के रूप में किया जाता है (पृष्ठ 39)

पारद (II) आयोडाइड HgI_2 पारद (II) लवण के साथ पोटैशियम आयोडाइड विलयन के फलस्वरूप एक सुन्दर संतरी लाल ठोस अवक्षेप के रूप में प्राप्त होता है :

$$Hg^{2+} + 2I^- = HgI_2 \downarrow$$

यह लवण पोटैशियम आयोडाइड की अतिरिक्त मात्रा में शीघ्रता से विलीन होकर एक रंगहीन मिश्रित लवण $K_2[HgI_4]$ का रंगहीन विलयन बनाता है :

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$$

पारद (II) सल्फाइड HgS प्रकृति में पाया जाता है (ऊपर देखिये)। इसे कृत्रिम रूप से भी प्राप्त किया जाता है जो एक श्याम पदार्थ के रूप में सल्फर तथा पारद के प्रत्यक्ष युग्मन के फलस्वरूप प्राप्त होता है तथा इसी पदार्थ के रूप में हाइड्रोजन सल्फाइड और पारद (II) लवणों की अभिक्रिया के फलस्वरूप भी प्राप्त होता है।

जब वायु की अनुपस्थिति में इसे गर्म किया जाता है तो श्याम पारद (II) सल्फाइड लाल क्रिस्टलीय सिनेबार में रूपांतरित हो जाता है।

अध्याय X

आवर्त सारणी का तीसरा ग्रुप

आवर्त सारणी के तीसरे ग्रुप में रासायनिक तत्त्वों की बहुत अधिक मात्रा है, क्योंकि मुख्य तथा द्वितीय उपग्रुपों के तत्त्वों के अतिरिक्त इसमें 58 से 71 परमाणवीय संख्या वाले तत्त्व तथा (लैन्थेनाइड) तथा 90 से 103 परमाण्वीय सँख्या वाले (ऐक्टिनाइड) भी सम्मिलित है। लैन्थेनाइड तथा एक्टिनाइडों का अध्ययन हम द्वितीय उपग्रुप के तत्त्वों के साथ करेंगे।

मुख्य उपग्रुप

ग्रुप तीन के मुख्य उपग्रुप के तत्त्वों–बोरॉन, ऐलुमिनियम, गैलियम, इन्डियम तथा थैलियम–की विशेषता यह है कि उनके परमाणुओं की संयोजकता इलेक्ट्रॉनिक स्तर में तीन इलेक्ट्रॉन विद्यमान होते हैं।

अन्तिम से पूर्व के इलेक्ट्रॉनिक स्तर में बोरॉन के परमाणु में दो इलेक्ट्रॉन होते हैं, ऐलुमिनियम के परमाणु में 8 तथा गैलियम, इन्डियम तथा थैलियम के परमाणु में 18 इलेक्ट्रॉन होते हैं। इन तत्त्वों के कुछ गुण तालिका 13 में दिये गये हैं।

विचाराधीन तत्त्वों के धात्विक गुण ग्रुप दो तथा विशेषकर ग्रुप एक के मुख्य उपग्रुपों के क्रमश तत्त्वों के गुणों की तुलना में बहुत क्षीण होते हैं हालाँकि बोरॉन में अधात्त्विक गुण हावी रहते हैं। इनके यौगिकों में यह उपचयन अवस्था $+3$ रखते हैं। हालाँकि परमाण्विक द्रव्यमान में वृद्धि होने के साथ इनकी उपचयन अवस्था कम होती जाती है। इस उपग्रुप के अन्तिम तत्त्व–थैलियम –के सर्वाधिक स्थायी यौगिक वे हैं जिन में उपचयन संख्या $+1$ है।

अन्य मुख्य उपग्रुपों के तत्त्वों की भाँति विचाराधीन तत्त्वों के धात्विक गुण उनकी परमाणवीय संख्या में वृद्धि होने के साथ-साथ काफी अधिक बढ़ जाते हैं। उदाहरणत: बोरॉन प्रकृति में एक अम्ल है, ऐलुमिनियम, गैलियम तथा इन्डियम ऑक्साइड उभय-धर्मी हैं, जबकि थैलियम (III) आक्साइड एक क्षारक है। व्यावहारिक दृष्टिकोण से ग्रुप तीसरे में सर्वाधिक महत्त्वपूर्ण तत्व बोरॉन तथा ऐलुमिनियम हैं।

बोरॉन, ऐलुमिनियम तथा इनके अनुरूपों के कुछ गुण

	B	Al	Ga	In	Tl
परमाणु के संयोजकता स्तर की आकृति	$2s^22p^1$	$3s^23p^1$	$4s^24p^1$	$5s^25p^1$	$6s^26p^1$
परमाण्वीय अर्धव्यास, ना० मा०	0.091	0.143	0.139	0.166	0.171
आयनन ऊर्जा					
$E \longrightarrow E^+$, eV	8.30	5.99	6.00	5.79	6.11
$E^+ \longrightarrow E^{2+}$, eV	25.15	18.8	20.5	18.9	20.4
$E^{2+} \longrightarrow E^{3+}$, eV	37.9	28.4	30.7	28.0	29.8
E^{3+} आयन का अर्धव्यास, ना० मी०	0.020	0.057	0.062	0.092	0.105
कणीकरण की मानक ऐन्थैल्पी, KJ प्रति मोल परमाणु	561.6	329.1	272.9	238.1	181.0
घनत्व, ग्रा०/सें० मी०^3	2.34	2.70	5.90	7.31	11.85
गलनाँक, °सें०	2075	660	29.8	156.4	304
क्वथनाँक, °सें०	3700	2500	2205	2000	1475

103. बोरॉन (Borum) बोरॉन प्रकृति में अपेक्षाकृत कम पाई जाती है। भू-पर्पटी में इस की कुल मात्रा लगभग 10^{-3} प्रतिशत (द्रव्यमान) है।

बोरॉन के मुख्य प्राकृतिक यौगिक हैं: बोरिक अम्ल H_3BO_3 तथा बोरिक अम्ल के लवण, तथा इनये सर्वाधिक प्रचलित है बौरैक्स $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$।

हालाँकि बोरॉन आवर्त सारणी के तीसरे ग्रुप मैं है लेकिन जहाँ तक इसके गुणों का प्रश्न है तो इसकी समानता ग्रुप चार के तत्त्व सिलिकेन से अधिक मिलती है, न कि तीसरे ग्रुप के तत्त्वों के साथ। इसका कारण विकर्ण समानता है जिसकी चर्चा हमने बेरिलियम के अध्ययन के समय की थी। उदाहरणत:, बोरॉन, सिलीकेन की भाँति, क्षीण अम्ल बनाती है जो उभयधर्मी गुण प्रदर्शित नहीं करते हैं, जबकि $Al(OH)_3$ एक उभयधर्मी क्षारक है। हाइड्रोजन के साथ बोरॉन और सिलीकेन के यौगिक वाष्पशील पदार्थ हैं जो वायु में तुरन्त ज्वलित हो जाते हैं। सिलीकेन की भाँति बोरॉन धातुओं के साथ यौगिक बनाती है जिसमें से अधिकाँश उनकी अत्याधिक कठोरता एवं ऊच्च गलनाँक द्वारा पहचाने जाते हैं।

स्वतंत्र बोरॉन को प्राप्त करने के लिए बोरिक एनहाइड्राइड B_2O_3 का मैग्नीशियम के साथ अपचयन करना होता है। बोरॉन एक अक्रिस्टलीय पाउडर के रूप में, जिसमें अशुद्धियाँ होती हैं, पृथक हो जाता है। शुद्ध क्रिस्टलीय बोरॉन प्राप्त करने के लिए इसके हैलाइडों का अपचयन तापीय वियोजन करना होगा, तथा इसे प्राप्त करने की अन्य विधि हैं: बोरॉन के हाइड्रोजन यौगिकों का वियोजन करना। इसका रंग श्याम है, तथा अन्य पदार्थों में कठोरता के आधार पर यह केवल हीरे के के बाद आती है।

प्राकृतिक बोरॉन दो स्थायी समस्थानिकों से बनी है: ^{10}B तथा ^{11}B। इनमें से प्रथम धीमे न्यूट्रानों का अत्यधिक अवशोषण करता है। यही कारण है कि नाभिकीय इंजीनियरी में बोरॉन तथा इसके यौगिकों का उपयोग किया जाता है। इन्हें रिएक्टर की नियंत्रक छडों को बनाने में, तथा न्यूट्रान विकिरण से रक्षा करने के लिये पदार्थ बनाने में प्रयुक्त किया जाता है।

धात्विकी में बोरॉन का उपयोग इस्पात तथा कुछ अलौह-धातुओं के ऐलॉयों में पूरक के रूप में किया जाता है। बोरॉन की थोड़ी-सी मात्रा डाले जाने पर कणों का आकार छोटाहो जाता है जिससे ऐलॉय के यांत्रिकीय गुण श्रेष्ठतर हो जाते हैं। इसे इस्पात वस्तुओं की सतह संतृप्ति के लिए भी प्रयुक्त किया जाता है जिससे उसका कठोरता तथा संक्षारण के प्रति अवरोध बढ़ जाता है।

बोरॉन के साथ जल अभिक्रिया नहीं करता है। सान्द्रित सल्फ्यूरिक तथा नाइट्रिक अम्ल इसको बोरिक अम्ल में उपचयित कर देते हैं। उदाहरणतया:

$$B + 3HNO_3 = H_3BO_3 + 3NO_2 \uparrow$$

सामान्य ताप पर बोरॉन केवल फ्लुओरीन के साथ मिलती है; यह वायु में उपचयित नहीं होती है। यदि अक्रिस्टलीय बोरॉन को 700° सें० तक गर्म किया जाये तो यह ज्वलित होकर एक लाल ज्वाला देती है और ऑक्साइड में रूपांतरित हो जाती है, तथा ऊष्मा का बहुत अधिक मात्रा में उत्सर्जन होता है:

$$4B + 3O_2 = 2B_2O_3 \qquad + 2508 \text{ कि० जू०}$$

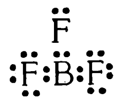
उच्च ताप पर बोरॉन कई धातुओं के साथ मिलकर बोराइड बनाती है, जैसे, मैग्नीशियम बोराइड Mg_3B_2। अनेक बोराइड काफी कठोर होते हैं, तथा रासायनिक रूप से स्थायी होते हैं। उच्च ताप पर ये अपने गुण बनाये रहते हैं। इनका एक गुण उच्चतापसहनता है। उदाहरणतया, जिर्कोनियम बोराइड ZrB_2 3040° सें० ताप पर गलित होती है। इन गुणों के कारण कई धातुओं के बोराइडों का उपयोग जेट इंजिनों के पुर्जे और गैस टरबाइनों के ब्लेड बनाने में किया जाता है।

बोरॉन तथा कोयले के मिश्रण को गर्म करने पर बोरॉन कार्बाइड B_4C प्राप्त होता है। यह एक उच्चतापसह पदार्थ है (इसका गलनांक लगभग 2350° सें०

है), यह अत्यधिक कठोर तथा रासायनिक रूप से स्थायी है। बोरॉन कार्बाइड का उपयोग कठोर ऐलॉयों की प्रक्रिया में किया जाता है; यह उच्चताप पर भी अपने याँत्रकीय गुण नहीं खोता।

गर्म किये जाने पर बोरॉन हैलोजेन के साथ अभिक्रिया करता है और पदार्थ बनाता है जिनका साधारण सूत्र BX_3 है (जहाँ X का अर्थ है हैलोजेन)। जैसा कि BF_3 के उदाहरण के अध्ययन के समय बताया गया था (दे० भाग 1, पृ० 159), इन यौगिकों में बोरॉन sp^2-संकरण अवस्था में है तथा हैलोजेन के साथ X – B – X आबन्धों के बीच 120° का कोण बनाते हुये समतली अणु बनाता है।

अबहुलकीय संरचना वाले अन्य बोरॉन यौगिकों की भाँति, बोरॉन हैलाइड न्यून-इलैक्ट्रान होते हैं (दे० पृ० 324)। उदाहरणतया, बोरॉन फ्लुओराइड अणु में बोरॉन परमाणु के संयोजकता स्तर में केवल छः इलेक्ट्रान होते हैं:



इस अवस्था में बोरॉन का परमाणु इस प्रकार इलेक्ट्रानी युगल का ग्राही हो सकता है। वस्तुतः, BF_3 जल, अमोनिया तथा अन्य पदार्थों के साथ एक दाता-ग्राही आबन्ध बनाता है। मिश्रित ऋणायन BF_4^- भी ज्ञात है। इन सभी यौगिकों में सहसंयोजकता तथा बोरॉन की समन्वय सँख्या 4 के बराबर होती है, जबकि बोरॉन का परमाणु sp^3-संकरण अवस्था में होता है और चतुष्फलकीय संरचना बनाता है।

हाइड्रोजन बोराइड (बोरेन) – मैग्नीशियम बोराइड Mg_3B_2 के साथ हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की अभिक्रिया के फलस्वरूप हाइड्रोजन बोराइडों का एक जटिल मिश्रण प्राप्त होता है जो हाइड्रोकार्बन तथा सिलेन के समान होता है। इस मिश्रण से निम्न हाइड्रोजन बोरइाइड शुद्ध रूप में प्राप्त जिये जा चुके हैं:

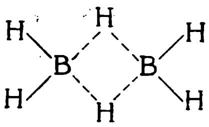
B_2H_6; B_4H_{10}; B_5H_9; B_5H_{11}; B_6H_{10}; $B_{10}H_{14}$

गैसीय   द्रवित   ठोस

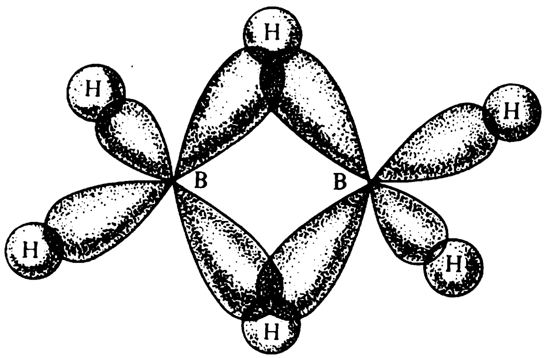
हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ मैग्नीशियम बोराइड की अभिक्रिया के फलस्वरूप प्राप्त होने वाला उत्पाद टेट्राबोरेन B_4H_{10} है, जो एक वाष्पशील द्रव है (इसका क्वथनांक 18° सें० है), इसकी गंध अप्रिय होती है तथा इसकी वाष्प वायु में ज्वलित हो जाती है। काफी देर तक रखा रहने दिये जाने पर टेट्राबोरेन धीरे-धीरे वियोजित होकर हाइड्रोजन बोराइड का सरलतम स्वरूप बनाता है – द्विबोरेन B_2H_6। यह एक गैस है जिसका संघनन द्रव में –92.5° सें० पर हो जाता है। यह वायु में ज्वलित नहीं होती है, तथा अन्य बोरेन की भाँति जल के साथ अभिक्रिया करके तुरंत वियोजित हो जाती है व हाइड्रोजन को निष्कासित करके बोरिक अम्ल H_3BO_3

$$B_2H_6 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 6H_2$$

बोरेन अणु में बोरॉन परमाणु परस्पर हाइड्रोजन "सेतु" द्वारा आबंधित हैं, जैसे :



इस सूत्र में बिंदु रेखाएँ त्रिकेन्द्रिय आबन्धों को सूचित करती हैं : यहाँ इलेक्ट्रानों का युगल एक आण्विक कक्षक में स्थित है जो तीन परमाणुओं को घेरे हुये है—एक सेतु हाइड्रोजन परमाणु और दो बोरॉन परमाणु। इस प्रकार का कक्षक हाइड्रोजन परमणु के 1s-संकरण कक्षकों के अध्यारोपण के फलस्वरूप बनता है (दे० चित्र 60)।



चित्र 60. द्वि बोरेन अणु में परमाण्वीय कक्षकों का अध्यारोपण।

चार टर्मिनल हाइड्रोजन के परमाणु बोरॉन परमाणुओं के साथ साधारण द्वि-केन्द्रिय द्वि-इलैक्ट्रानी आवन्धों द्वारा आबंधित हैं। अतः, एक द्वि-बोरेन अणु को बनाने वाले परमाणुओं में 12 संयोजकता इलेक्ट्रानों में से आठ द्वि-केन्द्रिय B–H आबन्धों तथा चार दो त्रि-केन्द्रिय B–H–B आबन्धों के निर्माण में भाग लेते हैं।

बोरॉन के ऑक्सीजन यौगिकों का व्यावहारिक महत्व काफी अधिक है।

द्वि-बोरान ट्राइऑक्साइड या बोरिक ऐनहाइड्राइड B_2O_3 को वनाने की दो विधियाँ हैं : ऑक्सीजन के साथ बोरॉन का प्रत्यक्ष युग्मन, तथा बोरिक अम्ल का निस्तापन। यह एक रंगहीन काचाभ पिंड है जिसका गलनांक 300° सें० के समीप है। द्वि-बोरॉन ट्राइऑक्साइड बहुत अधिक उच्चतापसह है तथा श्वेत तप्त पर भी कोयले द्वारा अपचयित नहीं होता है। यह जल में विलीन होकर बोरिक अम्ल बनाता है और

ऊष्मा का उत्सर्जन करता है :

$$B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3 \qquad + 76.5 \text{ कि॰ जू॰}$$

बोरिक या आर्थोबोरिक अम्ल H_3BO_3 श्वेत क्रिस्टल बनाता है जिसकी द्युतिमान स्केल गर्म जल में विलीन हो जाती है। बोरिक अम्ल को बनाने के लिये सल्फ्यूरिक अम्ल की सोडियम टेट्राबोरेट $Na_2B_4O_7$ के गर्म विलयन के साथ अभिक्रिया की जाती है :

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O = Na_2SO_4 + 4H_3BO_3$$

विलयन को शीतित करने पर बोरिक अम्ल का क्रिस्टलीकरण हो जाता है क्योंकि यह शीतित जल में केवल मामूली ही विलीन होता है।

बोरिक अम्ल के विलयन को क्वथित करने पर जल के साथ बोरिक अम्ल का वाष्पण हो जाता है। यही कारण है कि ज्वालामुखीय क्षेत्रों में ग्लेदरों से निकलने वाली जलीय वाष्प में यह विद्यमान होता है।

बोरिक अम्ल एक बहुत क्षीण अम्ल है ($20°$ सें॰ पर $K_1 = 6 \times 10^{-10}$, $K_2 =$ $= 2 \times 10^{-13}$ तथा $K_3 = 2 \times 10^{-14}$)।

गर्म किये जाने पर बोरिक अम्ल जलनिष्कासित करके सर्वप्रथम मेटाबोरिक अम्ल HBO_2 में रूपांतरित हो जाता है, तथा उसके बाद डाईबोरॉन ट्राइऑक्साइड B_2O_3 में रूपांतरित हो जाता है। बोरिक अम्ल का उपयोग इनैमल व ग्लेज बनाने में, विशेष प्रकार के काँच बनाने में, कागज तथा चर्म उद्योग में और कीट नाशक के रूप में किया जाता है।

बोरिक अम्ल के लवण – बोरेट – अधिकांशत: आर्थोबोरिक अम्ल H_3BO_3 के अवकलज नहीं होते हैं, अपितु टेट्राबोरिक अम्ल $H_2B_4O_7$ तथा कुछ अन्य बोरिक अम्लों के अवकलज होते हैं जिनमें जल की मात्रा कम होती है।

सोडियम टेट्राबोरेट या बोरेक्स विशाल पारदर्शी क्रिस्टल बनाता है जिसका संयोजन $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ होता है जो शुष्क वायु में शीघ्रतापूर्वक उत्फुल्लित हो जाते हैं। बोरेक्स को प्राप्त करने के लिये बोरिक अम्ल और सोडियम हाइड्रोऑक्साइड की अभिक्रिया करनी पड़ती है :

$$4H_3BO_3 + 2NaOH = Na_2B_4O_7 + 7H_2O$$

बोरेक्स के जलीय विलयन, चूँकि इनका जलापघटन हो जाता है, एक तीव्र क्षारीय अभिक्रिया करते हैं।

गर्म किये जाने पर बोरेक्स अपना क्रिस्टलीकरण का जल निष्कासित करके गलित हो जाता है। गलित अवस्था में यह अन्य धातुओं की ऑक्साइडों को विलीन कर देता है और मेटाबोरिक अम्ल के द्वि-लवण बनाता है, जिनमें से अधिकांश प्रत्येक धातु

के विशिष्ट रंग रखते हैं। बोरेक्स का यह गुण धातुओं के वेल्डन, कर्तन तथा सोल्डन में इसके उपयोग का आधार है। बोरेक्स का बहुत अधिक उपयोग फेएन्स (मिट्टी के बर्तन), तथा पोर्सिलेन के बर्तन, विशेषकर लोह के बर्तनों (इनैमल) के लिये सं-गलनीय ग्लेज बनाने में किया जाता है। इसका अन्य उपयोग विशेष कोटि के काँच के उत्पादन में और उर्वरक के रूप में भी किया जाता है क्योंकि वनस्पतियों को इसकी थोड़ी-सी मात्रा की आवश्यकता होती है।

104. ऐल्युमिनियम (Aluminium) ऐल्युमिनियम धातु भू-पर्पटी में सर्वाधिक विस्तृत रूप में पाया जाता है। यह कले, फेल्डस्पार, अभ्रक तथा कई अन्य खनिजों में विद्यमान होता है। भू-पर्पटी में ऐल्युमिनियम की कुल मात्रा 8% (द्रव्यमान) है।

ऐल्युमिनियम के उत्पादन के लिये आवश्यक आधारभूत कच्चा पदार्थ बॉक्साइट है जिसमें 32 से 60% तक ऐल्युमिना Al_2O_3 होता है। ऐल्युमिनियम की महत्वपूर्ण अयस्क हैं: ऐल्युनाइट $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2\,Al_2O_3 \cdot 6\,H_2O$ तथा नेफेलाइट $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$।

सोवियत संघ में ऐल्युमिनियम अयस्कों के विशाल भँडार हैं। यूराल, बाशकीर तथा कज़ाखस्तान में पाये जाने वाले बॉक्साइट के अतिरिक्त खीबीनी पर्वतमाला में ऐपेटाइट के साथ नेफेलाइट मिलता है जो ऐल्युमिनियम का एक बहुत विपुल स्रोत है। सायबेरिया में भी ऐल्युमिनियम अयस्क के विशाल भण्डार है।

सर्वप्रथम ऐल्युमिनियम को फ० वोहलोर ने 1827 में प्राप्त किया था जब उसने धात्विक पोटैशियम की ऐल्युमिनियम क्लोराइड के साथ अभिक्रिया की थी। प्रकृति में ऐल्युमिनियम की काफी अधिक मात्रा है, फिर भी 19 वीं० शताब्दी के अन्त में तक यह एक विरल धातु माना जाता था। वर्तमान समय में बहुत अधिक मात्रा में ऐल्युमि-नियम का उत्पादन वैद्युत अपघटन द्वारा ऐल्युमिनियम ऑक्साइड Al_2O_3 (ऐल्युमिना) से किया जाता है। इस कार्य के लिये प्रयुक्त किया जाने वाला ऐल्युमिना पर्याप्त रूप से शुद्ध होना चाहिये क्योंकि इस उत्पाद से अशुद्धियों का निष्कासन करना अत्यन्त कठिन है। परिशुद्ध Al_2O_3 प्राकृतिक बॉक्साइट की प्रक्रिया से प्राप्त किया जाता है।

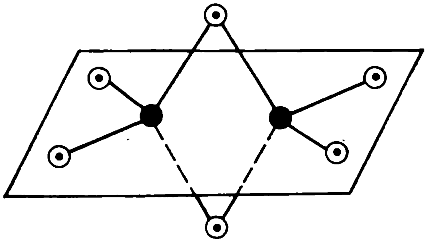
ऐल्युमिनियम का उत्पादन एक जटिल प्रक्रिया है जिसमें अनेक कठिनाईयाँ आती हैं। मुख्य अभिकारक-ऐल्युमिनियम ऑक्साइड वैद्युत का चालन नहीं करता तथा इसका गलनाँक बहुत ही उच्च है (लगभग 2050° सें०)। यही कारण है कि वैद्युत अपघटन क्राइयोलाइट* $Na_3[AlF_6]$ और ऐल्युमिनियम ऑक्साइड के गलित मिश्रण द्वारा

---

*एल्युमिनियम उद्योग के लिये एक अत्यधिक महत्त्वपूर्ण खनिज – क्राइयोलाइट – के निक्षेप बहुत ही विरल हैं। यही कारण है कि क्राइयोलाइट प्राय: कृत्रिम रूप से बनाई जाती है – सर्वप्रथम हाइड्रोफ्लुओरिक अम्ल के साथ ऐल्युमिनियम हाइड्रोऑक्साइड की अभिक्रिया करते हैं, फिर अम्लीय विलयन को सोडा के साथ निष्क्रिय करते हैं।

किया जाता है। यह मिश्रण, जिसमें लगभग 10% (द्रव्यमान) Al_2O_3 होता है, 960° सें० ताप पर गलित होता है तथा इसमें वैद्युत चालकता, घनत्व और श्यानता इष्टतम होते हैं। इन गुणों को और अधिक श्रेष्ठ बनाने के लिये इस मिश्रण में AlF_3, CaF_2 तथा MgF_2 डाले जाते हैं। इसके फलस्वरूप, इसमें 950° सें० पर वैद्युत अपघटन किया जा सकता है।

ऐल्युमिनियम के गलन के लिये वैद्युत-अपघटित्र एक लोह का ढाँचा होता है जिसकी आन्तरिक सतह पर उच्चतापसह ईंटों की परत होती है। इसका तल (भट्ठी) संपीडित कोयले की परतों से बना होता है और कैथोड के रूप में कार्य करता है। ऐनोड (एक या अधिक) ऊपर स्थित होते हैं। ये ऐल्युमिनियम के फ्रेम हैं जिनमें



चित्र 61. Al_2Cl_6 अणु की आकाशीय संरचना: श्याम वृत्त ऐलुमिनियम परमाणु, तथा श्वेत – क्लोरीन परमाणु व्यक्त करते हैं।

कोयले के गोले भरे हुये हैं। आधुनिक कारखानों में वैद्युतअपघटित्र शृँखलाओं में स्थापित किये जाते हैं जिनमें प्रत्येक शृँखला 150 या अधिक अपघटित्रों से बनी हुई होती है।

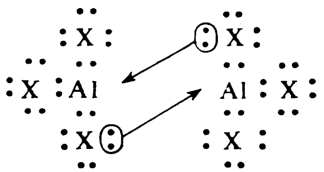
वैद्युत अपघटन में ऐल्युमिनियम का उत्सर्जन कैथोड पर होता है तथा ऑक्सीजन का उत्सर्जन ऐनोड पर होता है। ऐल्युमिनियम जिसमें प्रारम्भिक गालक की तुलना में घनत्व अधिक होता है, वैद्युत अपघटित्र के तल पर बैठ जाता है, जबकि यहाँ से इसे समयानुसार निकाल लिया जाता है। जैसे-जैसे धातु का पृथक्करण किया जाता है, वैसे-वैसे ऐल्युमिना की नई मात्रा गालक में डाल दी जाती है। वैद्युत अपघटन में प्राप्त होने वाली ऑक्सीजन ऐनोड के कार्बन के साथ अभिक्रिया करती है जो CO तथा CO_2 बनाती हुई ज्वलित हो जाती है।

क्रांति से पूर्व रूस में ऐल्युमिनियम का उत्पादन शून्य था। सोवियत संघ में ऐल्युमिनियम के सर्वप्रथम कारखाने ने (वोल्कोव कारखाना) 1932 में कार्य आरम्भ किया, और 1935 में यह देश विश्व में ऐल्युमिनियम उत्पादन के क्षेत्र में तृतीय स्थान पर पहुँच गया।

बोरॉन तथा ऐल्युमिनियम परमाणुओं के संयोजकता इलेक्ट्रनी स्तरों की समान संरचनाएँ इन तत्त्वों के गुणों में पायी जाने वाली समानता का कारण हैं, जैसे ऐल्युमिनियम तथा बोरॉन – दोनों ही के लिये उपचयन अवस्था केवल +3 है। बोरॉन से ऐल्युमिनियम की ओर जाते समय परमाण्वीय अर्धव्यास काफी अधिक बढ़ जाता है (0.091 से 0.143 ना० मी० तक) और इसके अतिरिक्त एक मध्यवर्ती आठ इलेक्ट्रानों वाली परत प्रकट हो जाती है जो नाभिक का आवरण करती है। इस सभी के फलस्वरूप नाभिक तथा संयोजकता इलेक्ट्रानों के बीच आबन्ध क्षीण हो जाता है और एक परमाणु की आयनन ऊर्जा कम हो जाती है (दे० तालिका 13)। अतएव, ऐल्युमिनियम के धात्विक गुण बोरॉन की तुलना में काफी दृढ़ हैं। फिर भी, ऐल्युमिनियम और अन्य तत्त्वों के बीच बने रासायनिक आबन्ध मुख्यतः सहसंयोजकता प्रकृति के होते हैं।

बोरॉन की तुलना में ऐल्युमिनियम (तथा इसके समरूप – गैलियम, इंडियम, तथा थैलियम) की एक अन्य विशेषता यह है कि इसके परमाणुओं में संयोजकता इलेक्ट्रानी स्तर में एक d-उपस्तर होता है। अतएव, एल्युमिनियम के यौगिकों में इसकी समन्वय संख्या न केवल 4 हो सकती है, जैसा बोरॉन में होता है, अपितु 6 भी हो सकती है।

AlE_3 प्रकार के ऐल्युमिनियम के यौगिक, बोरॉन के ऐसे ही यौगिकों की भाँति, न्यून-इलेक्ट्रानी होते हैं: ऐल्युमिनियम यौगिकों के परमाणु के संयोजकता इलेक्ट्रानी स्तर में ऐसे अणुओं में केवल छः इलेक्ट्रॉन होते हैं। इसी कारणवश्, यहाँ ऐल्युमिनियम का परमाणु इलेक्ट्रानी युगलों का ग्राही हो सकता है। विशेषकर, ऐल्युमिनियम हैलाइड द्वितय बनाते हैं जिनमें दाता-ग्राही आबन्ध होते हैं (सूत्र में X – हैलोजेन परमाणु है):



सूत्र से स्पष्ट है कि इस प्रकार के प्रत्येक द्वितय अणु में दो सेतु हैलोजेन परमाणु है। Al_2Cl_6 की आकाशीय संरचना का आरेख चित्र 61. में दिया गया है। Al_2X_6 द्वितीय अणुओं के रूप में ऐल्युमिनियम हैलाइड गालकों तथा वाष्प में विद्यमान होते हैं। परम्परागत रूप से, इनका संयोजन प्रायः AlX_3 द्वारा व्यक्त किया जाता है। आगे आने वालेपृष्ठों में हम ऐल्युमिनियम हैलाइडों के सूत्रों को इशी प्रकार लिखेंगे।

ऐल्युमिनियम हाइड्राइड AlH_3 भी एक न्यून-इलेक्ट्रान यौगिक है, लेकिन AlX_3 अणुओं में हैलोजेन परमाणुओं के विपरीत यहाँ एक हाइड्रोजन परमाणु में कोई भी अयुग्मित इलेक्ट्रानी युगल नहीं है, तथा यह इलेक्ट्रानों का दाता नहीं बन सकता। इसीलिए, यहाँ पृथक-पृथक AlH_3 के अणु परस्पर सेतु हाइड्रोजन परमाणुओं त्रि-

केन्द्रिय ग्राबन्धों की मदद से ग्राबंधित है जो बोरेन के ग्रणुग्रों की भाँति हैं (दे० गत ग्रध्याय)। इसके फलस्वरूप एक ठोस बहुलक प्राप्त होता है जिसका संयोजन $(AlH_3)_n$ सूत्र द्वारा व्यक्त किया जाता है।

ऐल्युमिनियम एक रजत रंग का हल्का धातु है। इसे ग्रासानी से तार में खींचा जा सकता है ग्रौर इसकी महीन चादरें बनाई जा सकती है।

ऐल्युमिनियम सामान्य ताप पर वायु की उपस्थिति में परिवर्तित नहीं होता है, क्योंकि इसकी सतह पर एक महीन ग्रॉक्साइड परत जम जाती है, जिसका रक्षी प्रकार्य काफी प्रबल होता है। उदाहरणतया, इस परत को ऐल्युमिनियम के ग्रमलगम द्वारा हटा देने पर धातु का तीव्रता से उपचयन हो जाता है तथा ऊष्मा का ग्रधिक मात्रा में उत्सर्जन होता है।

ऐल्युमिनियम का मानक इलेक्ट्रोडी विभव -1.663 v है। इतना ग्रधिक ऋणात्मक विभव होने पर भी ऐल्युमिनियम, चूँकि इसकी सतह एक रक्षी ग्रॉक्साइड परत जम जाती है, जल से हाइड्रोजन का विस्थापन नहीं करता। लेकिन ग्रमलगम वाला ऐल्युमिनियम जिसकी सतह पर कोई घनी ग्रॉक्साइड परत नहीं होती है, जल के साथ तीव्र ग्रभिक्रिया करता है ग्रौर हाइड्रोजन का उत्सर्जन करता है।

तनु हाइड्रोक्लोरिक तथा सल्फ्यूरिक ग्रम्ल ऐल्युमिनिथम को शीघ्रता से, विशेषकर गर्म करने पर, विलीन कर देते हैं। ग्रत्यधिक तनु शीतित नाइट्रिक ग्रम्ल इसे विलीन नहीं कर सकता है।

जब ऐल्युमिनियम के साथ क्षारों के जलीय विलयन ग्रभिक्रिया करते हैं तो ग्रॉक्साइड परत का विलोपन हो जाता है तथा ऐल्युमिनेट बनते हैं ग्रर्थात् वे लवण जिनमें ऋणायनों में ऐल्युमिनियम होता है :

$$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2Na\,[Al\,(OH)_4]$$

सोडियम
टेट्राहाइड्रोक्सोऐलुमिनेट

रक्षी परत के बिना ऐल्युमिनियम, ग्रमलगम ऐल्युमिनियम की भाँति, जल के साथ ग्रभिक्रिया करके हाइड्रोजन का विस्थापन कर देता है :

$$2Al + 6H_2O = 2Al\,(OH)_3 + 3H_2 \uparrow$$

ऐल्युमिनियम हाइड्रोग्रॉक्साइड क्षार की ग्रतिरिक्त मात्रा के साथ ग्रभिक्रिया करके हाइड्रोक्सोऐलुमिनेट बनाती है :

$$Al\,(OH)_3 + NaOH = Na\,[Al\,(OH)_4]$$

ऐल्युमिनियम उन लवणों के विलयनों में भली प्रकार विलीन हो जाता है जिनमें ग्रम्लीय या क्षारीय ग्रभिक्रिया होती है, क्योंकि उनका जलापघटन हो जाता है, उदाहरणतया : Na_2CO_3 का विलयन।

यदि ऐल्युमिनियम पाउडर (या महीन ऐल्युमिनियम पन्नी) को तीव्रता से गर्म किया जाए तो यह ज्वलित होकर अन्धा कर देने वाली श्वेत ज्वाला बनाएगी और ऐल्युमिनियम ऑक्साइड का निर्माण हो जाएगा।

ऐल्युमिनियम का मुख्य उपयोग इस पर आधारित ऐल्युमिनियम के ऐलॉयों के उत्पादन में है। ऐलॉय पूरक (जैसे, ताम्र, सिलीकेन, मैंगनीज, जिंक, तथा मैग्नीशियम) ऐल्युमिनियम में मुख्यतः उसे दृढ़ करने के लिये डाले जाते हैं। विस्तृत रूप से उपयोग किये जाने वाले ऐल्युमिनियम ऐलॉय हैं: डूरैलूमिन, जिसमें ताम्र तथा मैग्नीशियम होता है, सिलुमिन, जिसमें मुख्य घटक सिलिकेन है, और मैग्नेलियम (9.5 से 11.5% मैग्नीशियम के साथ ऐल्युमिनियम के ऐलॉय)। सभी ऐल्युमिनियम ऐलॉयों के मुख्य गुण हैं: उनका निम्न घनत्व (2.5 से 2.8 ग्रा०/सें० मी०^3), उच्च बल (जिसे प्रति इकाई द्रव्यमान पर परिकलित किया जाता है), वायुमंडलीय संक्षारण के प्रति पर्याप्त प्रतिरोध शक्ति, अपेक्षाकृत कम मूल्य, और उत्पादन एवं संसाधन की सरल विधि। ऐल्युमिनियम ऐलॉयों का उपयोग राकेट इंजीनियरी में, वायुयान, मोटर-गाड़ी, तथा जलपोत निर्माण में, उपकरण निर्माण उद्योग में, बर्तन बनाने में तथा उद्योग की अनेक शाखाओं में किया जाता है। उपयोग की विभिन्नता के आधार पर ऐल्युमिनियम ऐलॉय, इस्पात एवं लोह के बाद, द्वितीय स्थान पर आते हैं।

ताम्र, मैग्नीशियम, टाइटेनियम, निकैल, जिंक और लोह पर आधारित ऐलॉयों में ऐल्युमिनियम का उपयोग सर्वाधिक प्रचलित है।

शुद्ध ऐल्युमिनियम को रासायनिक उपकरणों, वैद्युत तारों और संघनित्र बनाने में प्रयुक्त किया जाता है। यद्यपि ताम्र की तुलना में ऐल्युमिनियम की वैद्युत-चालकता (प्रथम से लगभग 60%) कम है, इसकी क्षतिपूर्ति ऐल्युमिनियम के कम भार द्वारा हो जाती है जिसके कारणवश् इससे मोटी तारें बनाई जा सकती हैं: ताम्र के समान वैद्युत चालकता रखने वाली ऐल्युमिनियम की तार का भार प्रथम की तुलना में केवल आधा होता है।

ऐल्युमिनियम का काफी अधिक महत्वपूर्ण उपयोग केलोराइजन (अथवा ऐल्युमिनीकरण) में होता है, जिसमें इस्पात या लोह की वस्तुओं की सतह पर ऐल्युमिनियम की संतृप्ति की जाती है ताकि गर्म किये जाने पर इन मूल धातुओं का उपचयन न हो। धात्विकी में, ऐल्युमिनियम का उपयोग ऐल्युमिनो-तापी विधि द्वारा कैल्सियम, बेरियम, लीथियम और कुछ अन्य धातुओं के उत्पादन में किया जाता है [दे० विभाग 78]।

प्रकृति में ऐल्युमिनियम ऑक्साइड Al_2O_3 या ऐल्युमिना, कोरण्डम खनिज के क्रिस्टलीय रूप में पायी जाती है। अन्तिम काफी अधिक कठोर होता है। इसके पारदर्शी क्रिस्टल, जिनका रंग अशुद्धियों के कारण लाल या नीला हो जाता है, माणिक्य और नीलम नामक बहुमूल्य रत्न हैं। वर्तमान समय में माणिक्य को कृत्रिम रूप से वैद्युत

भट्ठी में ऐल्युमिना का गलन करके बनाया जाता है। इनका उपयोग आभूषणों में कम, अपितु तकनीकी कार्यों में अधिक किया जाता है, जैसे, अत्यधिक परिशुद्धता वाले उपकरणों के निर्माण में, घड़ियों में रत्नों के लिये, आदि। Cr_2O_3 का थोड़ा-सा अधिमिश्रण वाले माणिक्य के क्रिस्टल क्वान्टम जनित्रों के रूप में प्रयुक्त किये जाते हैं—अर्थात् लेसर, जो एकवर्णी विकिरण का निर्दिष्ट किरणपुंज बनाती है।

अशुद्धियों की अधिक मात्रा वाले कोरण्डम तथा इसके महीन कणों वाली किस्में—एमरी, अपघर्षी पदार्थों के रूप में प्रयुक्त की जाती है।

ऐल्युमिनियम हाइड्रोऑक्साइड $Al(OH)_3$ ऐल्युमिनियम लवणों के विलयनों और क्षारों की अभिक्रिया के फलस्वरूप जेलीनुमा अवक्षेप बनाती है। यह शीघ्रता से कोलाइडी विलयन बनाती है।

ऐल्युमिनियम हाइड्रोऑक्साइड एक विशिष्ट उभयधर्मी हाइड्रोऑक्साइड है। अम्लों के साथ यह ऐल्युमिनियम धनायनों वाले लवण बनाता है, तथा क्षारों के साथ ऐल्युमिनेट बनाता है। क्षारों के जलीय विलयनों के साथ ऐल्युमिनियम हाइड्रोऑक्साइड की अभिक्रिया के फलस्वरूप या जब क्षारीय विलयनों में धात्विक ऐल्युमिनियम विलीन होता है, तो उत्पाद के रूप में, जैसा पहले बताया जा चुका है, हाइड्रोआक्सोऐल्युमिनेट, उदाहरणतया $Na[Al(OH)_4]$ प्राप्त होता है। जब ऐल्युमिनियम ऑक्साइड का गलन सदृश ऑक्साइडों या हाइड्रोऑक्साइडों के साथ किया जाता है, तो उत्पाद के रूप में मेटाऐल्युमिनेट—मेटाऐल्युमिनिक अम्ल $HAlO_2$ के अवकलज—प्राप्त होते हैं :

$$Al_2O_3 + 2KOH = 2KAlO_2 + H_2O$$

विलयनों में दोनों ही—ऐल्युमिनियम लवण तथा ऐल्युमिनेट—काफी अधिक जलापघटित हो जाते हैं। अतएव, विलयन में ऐल्युमिनियम एवं क्षीण अम्लों के लवण क्षारकीय लवण बनाते हैं या पूर्णतया जलापघटित हो जाते हैं। उदाहरणतया, विलयन में Na_2CO_3 के साथ ऐल्युमिनियम की अभिक्रिया के फलस्वरूप ऐल्युनियम कार्बोनेट के स्थान पर ऐल्युमिनियम हाइड्रोऑक्साइड प्राप्त होती है तथा कार्बन डाइऑक्साइड का उत्सर्जन होता है :

$$2Al^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O = 2Al(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \uparrow$$

ऐल्युमिनियम क्लोराइड $AlCl_3$—ऐल्युमिनियम के साथ क्लोरीन की प्रत्यक्ष अभिक्रिया के फलस्वरूप निर्जलीय ऐल्युमिनियम क्लोराइड प्राप्त होती है। अनेक कार्बनिक संश्लेषणों में उत्प्रेरक के रूप में इसका प्रयोग काफी प्रचलित है। यह जल में विलीन होकर ऊष्मा का बहुत अधिक मात्रा में उत्सर्जन करती है। विलयन के वाष्पण के साथ जलापघटन होता है, हाइड्रोजन क्लोराइड का उत्सर्जन और ऐलुमिनियम हाइड्रोऑक्साइड का उत्पादन होता है। यदि वास्पण हाइड्रोऑक्लोरिक अम्ल की

अतिरिक्त मात्रा की उपस्थिति में किया जाए, तो $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ संयोजन वाले क्रिस्टल प्राप्त होते हैं।

जैसा हम गत पृष्ठों में बता चुके हैं कि ऐल्युमिनियम परमाणुओं द्वारा बनाये जाने वाले रासायनिक आबन्ध मुख्यतः सहसंयोजी होते हैं। यह इसके द्वारा बनने वाले यौगिकों के गुणों पर प्रभाव डालता है। उदाहरणतया, मानक वायुमंडलीय दाब पर निर्जलीय ऐल्युमिनियम क्लोराइड का 180° सें० पर ही ऊर्ध्वपातन हो जाता है, जबकि उच्च दाब पर यह 193° सें० पर गलित होती है। गलित अवस्था में यह वैद्युत का चालन नहीं करती है। अतएव, गलित $AlCl_3$ को ऐल्युमिनियम के वैद्युत उत्पादन के लिए प्रयुक्त नहीं किया जा सकता।

ऐल्युमिनियम सल्फेट $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ सल्फ्यूरिक अम्ल तथा ऐल्युमिनियम ऑक्साइड या काओलिन की अभिक्रिया के फलस्वरूप प्राप्त होता है। यह जल के शुद्धिकरण (दे० पृ० 354) और कागज़ की कुछ किस्में बनाने में प्रयोग किया जाता है।

ऐलम $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ की अधिक मात्रा का उपयोग चर्म संस्करण में तथा रंगबंधक के रूप में सूती कपड़ा रंजन में किया जाता है। अंतिम स्थिति में इसकी प्रक्रिया का आधार यह तथ्य है कि ऐलम के जलापघटन के फलस्वरूप बनने वाली ऐल्युमिनियम हाइड्रोऑक्साइड कपड़े के रेशों में अत्यन्त महीन परिक्षिप्त अवस्था में जम जाती है, रंग को अवशोषित कर लेती है तथा रेशे में जमाये रखती है।

105. गैलियम (Gallium), **इंडियम** (Indium), **थैलियम** (Thallium). ये तत्व विरल हैं तथा प्रकृति में अधिक सान्द्रण में नहीं मिलते। ये मुख्यतः जिंक सान्द्रण से जब उनमें से जिंक गलित किया जा चुका होता है, प्राप्त किये जाते हैं।

स्वतंत्र अवस्था में ये तत्व रजत-श्वेत रंग के मृदु धातु हैं जिनका गलनांक निम्न होता है। ये वायु में स्थायी होते हैं, जल का वियोजन नहीं करते हैं तथा अम्लों में, और गैलियम व इंडियम क्षारों में भी, शीघ्रता से विलीन हो जाते हैं। अधिकतम उपचयन अवस्था +3 के अतिरिक्त इनमें निम्न उपचयन अवस्था भी देखी जाती है। विशेषतः, थैलियम के लिये ऐसे यौगिक विशिष्ट हैं जिनमें इसकी उपचयन अवस्था +1 होती है।

गैलियम (III) तथा इंडियम (III) के ऑक्साइड एवं हाइड्रोऑक्साइड उभयधर्मी होते हैं, जबकि थैलियम हाइड्रोऑक्साइड $Tl(OH)_3$ में केवल क्षारकीय गुण होते हैं।

एक दृष्टिकोण से थैलियम (I) के यौगिक क्षारीय धातुओं के यौगिकों से मिलते हैं, तथा दूसरे दृष्टिकोण से रजत यौगिकों के समान हैं। उदाहरणतया, थैलियम (I) ऑक्साइड Tl_2O जल के साथ शीघ्रता से मिलकर TlOH – जल में भली प्रकार विलेय एक प्रबल क्षारक – सूत्र के सदृश हाइड्रोऑक्साइड बनाती है।

अधिकाँश थैलियम (I) लवण जल में शीघ्रता से वियोजित हो जाते हैं, लेकिन हैलाइड, रजत हैलाइडों की भाँति, वस्तुतः अविलेय रहते हैं, तथा प्रकाश संवेदनशीलता

द्वारा गोचर होते हैं। यहाँ TlF अपवाद है जो AgF की भाँति जल में भली प्रकार विलेय है।

धात्विक गैलियम का प्रयोग उच्च ताप मापने के लिये क्वार्टज थर्मामीटरों के भरण में किया जाता है। गैलियम का गलनांक 29.8° सें० तथा क्वथनांक 2205° सें० है, अतः ऐसे थर्मामीटरों की मदद से 1 000° सें० तक या इससे अधिक ताप मापा जा सकता है। सामान्य थर्मामीटरों द्वारा यह असम्भव है। ऐलुमिनियम में गैलियम डालने पर ऐलॉय प्राप्त होते हैं जो गर्म कार्य के उपयुक्त होते हैं। स्वर्ण के साथ गैलियम के ऐलॉय आभूषणों एवं दन्तावली में प्रयुक्त किये जाते हैं।

परावर्तकों के लेपन में रजत के स्थान पर इंडियम प्रयुक्त किया जाता है। इंडियम लेपन वाले परावर्तक समय के साथ मलिन नहीं होते हैं; अतएव, इनका परावर्तन स्थिरांक अपरिवर्तित रहता है। इंडियम का उपयोग बेयरिंग निवेशनों के लेपन में और फ्यूज लिंक के लिये ऐलॉयों के निर्माण में भी किया जाता है।

जर्मेनियम के पूरक और आर्सेनिक व एंटीमनी के साथ अन्तराधात्विक यौगिकों को बनाने में अर्धचालक इलेक्ट्रानिकी में गैलियम और इंडियम का उपयोग किया जाता है।

थैलियम व इसके यौगिकों के उपयोगों की सँख्या कम है, लेकिन काफ़ी अधिक नानाविध् हैं। थैलियम हैलाइड अवरक्त किरणों के अच्छे प्रेषक हैं। इसी कारणवश् इन्हें स्पैक्ट्रम के अवरक्त क्षेत्र में कार्य के लिये प्रकाशीय उपकरणों में प्रयोग किया जाता है। थैलियम कार्बोनेट उच्च अपवर्तनाँक वाला काँच बनाने में प्रयुक्त किया जाता है। थैलियम सेलेनियम दिष्टकारी इलेक्ट्रोड को बनाने वाले पदार्थ का एक घटक है, तथा अनेक संदीपकों का सक्रियक है। थैलियम सल्फाइड प्रकाश-वैद्युत सेलों में प्रयुक्त की जाती है। धात्विक थैलियम अनेक बेयरिंगों, तथा लेड के अम्ल रोधी व संगलनीय ऐलॉयों के निर्माण में प्रयोग की जाती है।

थैलियम तथा इसके यौगिक काफी विषैले होते हैं।

माध्यमिक उपग्रुप. लैन्थेनाइड, ऐक्टिनाइड

ग्रुप III के माध्यमिक उपग्रुप के तत्त्व और 58 से 71 तक परमाण्वीय सँख्या वाले 14 f-तत्त्वों का परिवार रासायनिक एवं भौतिकीय-रासायनिक गुणों के आधार पर परस्पर काफी अधिक समानता रखते हैं। ये तत्त्व आवर्त सारणी में लैन्थेनम के बाद आते हैं, तथा इसीलिये लैन्थेनाइड कहलाते हैं। कभी-कभी, ग्रुप III के माध्यमिक उपग्रुप के तत्त्वों के साथ ये दुर्लभ-मृदा धातु कहलाते हैं।

दुर्लभ-मृदा धातु प्रायः प्रकृति में एक दूसरे के साथ पाये जाते हैं। ये खनिज बनाते हैं जो अनेक धातुओं के सम्बंधित यौगिकों के ठोस विलयन होते हैं। उदाहरणतया, दुर्लभ-मृदा धातुओं का एक मुख्य स्रोत खनिज मोनेजाइट है जो प्रधानतः सीरियम,

लैन्थेनम, इट्रियम तथा अन्य दुर्लभ-मृदा धातुओं के फॉस्फेटों से बना हुआ होता है। अतएव, वही खनिज प्राकृतिक मूल पदार्थ हैं जिनसे ग्रुप III के माध्यमिक उपग्रुप के तत्त्व तथा लैन्थेनाइडों के तत्त्व प्राप्त किये जाते हैं।

आवर्त सारणी में ऐक्टिनियम के बाद आने वाले 90 से 103 तक परमाण्वीय संख्या वाले 14 f-तत्वों का परिवार ऐक्टिनाइड कहलाता है।

106. स्कैन्डियम उपग्रुप. ग्रुप III के माध्यमिक उपग्रुप में स्कैन्डियम, इट्रियम, लैन्थेनम और ऐक्टिनियम तत्त्व आते हैं। इन तत्त्वों के एक परमाणु में संयोजकता इलेक्ट्रानी स्तर में दो इलेक्ट्रान, तथा उससे बाद के स्तर में 9 इलेक्ट्रान होते हैं। इन दो इलेक्ट्रानी स्तरों की संरचना $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^1ns^2$ सूत्र द्वारा व्यक्त की जा सकती है। इन में से प्रत्येक तत्त्व d-तत्त्वों की क्रमशः दशी आरम्भ करता है। इनके कुछ गुण तालिका 14 में दिये गये हैं। स्कैन्डियम उपग्रुप तत्त्वों की उपचयन अवस्था उनके अधिकाँश यौगिकों में $+3$ होती है।

भू-पर्पटी में स्कैन्डियम, इट्रियम तथा लैन्थेनम की मात्रा $10^{-3}\%$ (द्रव्यमान) के लगभग है। ऐक्टिनियम की मात्रा काफी कम है (लगभग $10^{-9}\%$ (द्रव्यमान), क्योंकि इसके दोनों प्राकृतिक समस्थानिक – ^{227}Ac और ^{228}Ac – विघटनाभिक हैं।

स्वतंत्र अवस्था में स्कैन्डियम उपग्रुप के तत्त्व रजत रंग के उच्च गलनांक वाले धातु हैं। इनके धात्विक गुण मुख्य उपग्रुप तत्त्वों की तुलना में काफी अधिक प्रत्यक्ष होते हैं। ये तनु हाइड्रोक्लोरिक, नाइट्रिक तथा सल्फ्यूरिक अम्लों में विलीन हो जाते हैं तथा गर्म किये जाने पर अधिकांश अधातुओं के साथ अभिक्रिया करते हैं।

इस उपग्रुप के तत्त्वों की ऑक्साइडें उच्चतापसह श्वेत पदार्थ हैं। हाइड्रोऑक्साइडें क्षारकीय गुण प्रदर्शित करती हैं जो Sc – Y – La क्रम में जाते समय अधिक प्रत्यक्ष होते जाते हैं। उदाहरणतया, स्कैन्डियम लवणों का काफी सीमा तक जलापघटन हो जाता है, जबकि लैन्थेनम लवणों का जलापघटन वस्तुतः नहीं होता है: $La(OH)_3$ एक प्रबल क्षारक है।

स्कैन्डियम के उपयोग के क्षेत्र सीमित हैं। लेकिन वर्तमान समय में, इलेक्ट्रानिकी में स्कैन्डियम के उपयोगों की रूप-रेखा तैयार की जा रही है। विशेषकर, स्कैन्डियम ऑक्साइड की कम मात्रा वाले कुछ निश्चित फेराइट (दे० पृ० 426) उच्च गति कम्प्यूटरों में प्रयुक्त किये जाते हैं। धात्विक स्कैन्डियम उत्तम गेटर के रूप में (गैसों का वियोजित न होने वाला अवशोषक) वैद्युत निर्वात इंजीनियरी में प्रयोग किया जाता है।

इट्रियम ऑक्साइड फेराइटों के उत्पादन में प्रयुक्त की जाती है। इट्रियम युक्त फेराइट श्रवण सहायों एवं कम्प्यूटरों के स्मरण सेलों में प्रयोग की जाती है। इट्रियम समस्थानिक ^{90}Y चिकित्सा में प्रयुक्त किया जाता है।

लैन्थेनम मुख्यतः लैन्थेनाइडों के साथ मिश्रण में प्रयोग किया जाता है (दे० अग्रिम अध्याय)।

तालिका 14

ग्रुप III के माध्यमिक उपग्रुप के तत्त्वों के कुछ गुण

	Sc	Y	La	Ac
परमाणु के संयोजकता तथा पूर्ववर्ती इलेक्ट्रानी स्तरों की आकृति	$3s^2 3p6 3d^1 4s^2$	$4s^2 4p^6 4d^1 5s2$	$5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$	$6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$
परमाण्वीय अर्धव्यास, ना० मी०	0.164	0.181	0.187	0.203
आयनन ऊर्जा				
$E \longrightarrow E^+$, eV	6.56	6.22	5.58	5.1
$E^+ \longrightarrow E^{2+}$, eV	12.8	12.24	11.06	12.1
$E^{2+} \longrightarrow E^{3+}$, eV	24.75	20.5	19.17	...
E^{3+} आयन का अर्धव्यास, ना० मी०	0.083	0.097	0.104	0.111
घनत्व, ग्रा०/सें० मी०^3	3.02	4.48	6.16	10.1
गलनांक, °सें०	1539	1528	920	1040 ± 50
क्वथनांक, °सें०	2850 लगभग	3300 लगभग	3450	3300 लगभग

107. लैन्थेनाइड. आवर्त सारणी में लैन्थेनम के बाद 14 f तत्त्व लैन्थेनाइड परिवार बनाते हैं:

58 **सूरियम** Ce $...4f^2 5s^2 5p^6 6s^2$	59 **प्रेसियोडिमियम** Pr $...4f^2 5s^2 5p^6 6s^2$	60 **नियोडिमियम** Nd $...4f^4 5s^2 5p^6 6s^2$	61 **प्रीमेथियम** Pm $...4f^5 5s^2 5p^6 6s^2$
62 **समेरियम** Sm $...4f^6 5s^2 5p^6 6s^2$	63 **यूरोपियम** Eu $...4f^7 5s^2 5p^6 6s^2$	64 **गाडोलिनियम** Gd $...4f^8 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$	65 **टेर्बियम** Tb $...4f^9 5s^2 5p^6 6s^2$
66 **डिस्प्रोसियम** Dy $...4f^{10} 5s^2 6p^6 6s^2$	67 **हॉलमियम** Ho $...4f^{11} 5s^2 5p^6 6s^2$	68 **ऐरबियम** Er $...4f^{12} 5s^2 5p^6 6s^2$	
69 **थूलियम** Tm $...4f^{13} 5s^2 5p^6 6s^2$	70 **इर्टेबीयम** Yb $...4f^{14} 5s^2 5p^6 6s^2$	71 **ल्यूटेसियम** Lu $...4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$	

इस परिवार के तत्त्वों की परमाण्वीय संख्या में वृद्धि होने पर संयोजकता स्तर से तीसरे इलेक्ट्रानी स्तर के उपस्तर (4 उपस्तर) की इलेक्ट्रानों द्वारा पूर्ति हो जाती है। संयोजकता स्तर की आकृति, तथा अधिकांश तत्त्वों में इससे पूर्व स्तर की आकृति भी, अपरिवर्तित रहती है। यही कारण है कि रासायनिक गुणों के आधार पर सभी लैन्थेनाइड एक दूसरे के करीब रहते हैं।

इलेक्ट्रान 5d-उपस्तर के स्थान पर 4f-उपस्तर की पूर्ति करते हैं क्योंकि इस स्थिति में उनकी ऊर्जा कम है। हालाँकि 4f-तथा 5d-उपस्तरों की ऊर्जा के बीच अन्तर काफी कम है। इस कारणवश, 4f-इलेक्ट्रानों में से एक इलेक्ट्रान (कुछ स्थितियों में, जैसे सीरियम में, दो 4f-इलेक्ट्रान) सरलता से उत्तेजित होकर, 5d-उपस्तर में आ जाता है और संयोजकता इलेक्ट्रान बन जाता है। अतएव, अधिकाँश यौगिकों में लैन्थेनाइडों की उपचयन सँख्या +2 के स्थान पर +3 है। यही कारण है कि लैन्थेनाइडों और स्कैन्डियम उपग्रुप के तत्त्वों के गुणों में इतनी अधिक समानता है।

भाग 1, विभाग 34 में यह बताया गया था कि एक आवर्त की सीमा के अन्तर्गत तत्त्वों की परमाण्वीय संख्या में वृद्धि होने पर उनके आकार कम हो जाते हैं। यह

माध्यमिक उपग्रुपों के कुछ तत्त्वों के परमाण्वीय अर्धव्यास (ना० मी० में)

आवर्त	ग्रुप							
	IV	V	VI	VII	VIII			I
IV	Ti 0.146	V 0.134	Cr 0.127	Mn 0.130	Fe 0.126	Co 0.125	Ni 0.124	Cu 0.128
V	Zr 0.160	Nb 0.145	Mo 0.139	Tc 0.136	Ru 0.134	Rh 0.134	Pd 0.137	Ag 0.144
VI	Hf 0.159	Ta 0.146	W 0.140	Re 0.137	Os 0.135	Ir 0.135	Pt 0.138	Au 0.144

नियम न केवल मुख्य उपग्रुप के तत्त्वों पर लागू होता है, बल्कि, कुछ अपवादों के साथ, माध्यमिक उपग्रुपों के तत्त्वों पर भी लागू होता है। लैन्थेनाइडों में परमाण्वीय अर्धव्यासों में भी कमी हो जाती है (लैन्थेनाइड संकुचन)।

इस परिघटना का बहुत महत्वपूर्ण परिणाम है। लैन्थेनाइड संकुचन के फलस्वरूप, लैन्थेनाइड के एकदम बाद स्थित छठे आवर्त के तत्त्वों के परमाणुओं एवं आयनों के परिमाण (Hf, Ta, W, आदि) क्रमशः पाँचवें आवर्त के तत्त्वों के परमाणुओं एवं आयनों के आकार (Zr, Nb, Mo, आदि) के समान है। उसी समय, चौथे तथा पाँचवें आवर्तों के तत्त्वों के लिये ये विशिष्टताएँ काफी भिन्न हैं (तालिका 15)।

चूंकि पाँचवें तथा छठे आवर्तों के माध्यमिक उपग्रुपों के समान तत्त्वों के परमाणुओं और आयनों की न केवल इलेक्ट्रानी आकृतियाँ समान हैं, बल्कि उनके परिमाण भी वस्तुतः अनुरूप हैं, तो इनके रासायनिक गुणों में, चतुर्थ तथा पाँचवें आवर्तों के तत्त्वों की अपेक्षा, अधिक समानता है। उदाहरणतया, जिर्कोनियम के गुण टाइटेनियम की तुलना में हैफ्नियम के साथ समानता रखते हैं तथा नियोबियम के गुण वेनेडियम की अपेक्षा टेन्टेलम के अधिक समीप हैं, इत्यादि।

स्वतंत्र अवस्था में, लैन्थेनम और इट्रियम की भाँति, लैन्थेनाइड विशिष्ट धातु हैं। इनकी ऑक्साइडें जल में अविलेय हैं, लेकिन जल के साथ शीघ्रता से मिलकर हाइड्रोऑक्साइड बनाती है। अन्तिम जल में केवल मामूली-सी विलीन होती है, तथा इनकी प्रकृति क्षारकीय होती है। जहाँ तक विलेयता का प्रश्न है तो लैन्थेनाइडों के लवण लैन्थेनाइड और इट्रियम के क्रमशः लवणों के समान होते हैं।

प्रोमिथियम के कोई स्थायी समस्थानिक नहीं होते हैं तथा यह अभी तक प्रकृति में नहीं पाया गया है।

चूँकि लैन्थेनाइड यौगिकों के रासायनिक गुणों में अत्याधिक समानता है, इसीलिये इन तत्त्वों की इनके प्राकृतिक यौगिकों से स्वतंत्र अवस्था में पृथक करना बहुत कठिन है। लैन्थेनाइडों को पृथक्करण करने की विधियों का विकास केवल गत 20-30 वर्षों में ही हुआ है। वर्तमान समय में ये सभी शुद्ध धातुओं के रूप में प्राप्त किये जा चुके हैं।

अनेक लैन्थेनाइडों और उनके यौगिकों को विज्ञान तथा इंजीनियरी की अनेक शाखाओं में प्रयोग किया जाता है। इन्हें इस्पात, लोह, तथा अलौह धातु ऐलॉयों को बनाने में प्रयुक्त किया जाता है। यहाँ मिश धातु – सीरियम और लैन्थेनम की अधिक मात्रा वाला लैन्थेनाइड़ों का ऐलॉय – अधिक प्रचलित है। दुर्लभ-मृदा धातुओं की थोड़ी-सी मात्रा डालने से जंग-रोधी इस्पात, उच्च गति इस्पात और ऊष्मा-रोधी इस्पात तथा लोह के गुण उत्तम हो जाते हैं। जब निक्रोम में मिश धातु की 0.35% मात्रा डाली जाती है, तो 1 000° सें० ताप पर इसकी अवधि 10 गुना बढ़ जाती है। ऐलुमिनियम तथा मैग्नीशियम के ऐलॉयों में लैन्थेनाइड डालने पर उच्च ताप पर उनकी प्रबलता बढ़ जाती है।

दुर्लभ-मृदा धातुओं का एक मुख्य उपभोक्ता काँच उद्योग है। सीरियम युक्त काँच रेडियोऐक्टिव विकिरण के प्रभाव से मलिन नहीं होता है और इसे परमाण्वीय इंजीनियरी में प्रयुक्त किया जाता है। कई प्रकाशीय काँचों में लैन्थेनम तथा नियोडिमियम ऑक्साइड होते हैं। लैन्थेनाइड ऑक्साइड की थोड़ी-सी मात्रा काँच को विरंजित तथा रंजित करने के लिये डाली जाती है। उदाहरणतया, Nd_2O_3 काँच को तीव्र लाल बनाता है, Pr_2O_3 – हरा बनाता है। लैन्थेनाइड ऑक्साइड पॉर्सिलेन, ग्लेस और इनैमल के रंजन में प्रयुक्त की जाती है।

थूलियम ^{170}Tm का रेडियोऐक्टिव समस्थानिक चिकित्सा के लिये सुवाह्य x-किरण जनित्र बनाने में प्रयुक्त किया जाता है।

108. ऐक्टिनाइड. ऐक्टिनाइड परिवार में आवर्त सारणी में ऐक्टिनियम के बाद के 14 f तत्त्व आते हैं :

90 **थोरियम** Th $...5f^{10}6s^26p^66d^27s^2$	91 **प्रोटेक्टिनियम** Pa $...5f^26s^26p^66d^17s^2$	92 **यूरेनियम** U $...5f^36s^26p^66d^17s^2$	93 **नेप्ट्यूनियम** Np $...5f^46s^26p^66d^17s^2$
94 **प्लूटोनियम** Pu $...5f^66s^26p^67s^2$	95 **अमेरिसियम** Am $...5f^76s^26p^67s^2$	96 **क्यूरियम** Cm $...5f^76s^26p^66d^17s^2$	97 **बेरकेलियम** Bk $...5f^26s^26p^66d^17s^2$

98	99	100	101
कैलिफॉर्नियम	आइन्स्टेनियम	फैर्मियम	मेन्डेलेवियम
Cf	Es	Fm	Md
$\ldots 5\,f^{10}\,6\,s^2\,6\,p^6\,7\,s^2$	$\ldots 5\,f^{11}\,6\,s^2\,6\,p^6\,7\,s^2$	$\ldots 5\,f^{12}\,6\,s^2\,6\,p^6\,7\,s^2$	$\ldots 5\,f^{13}\,6\,s^2\,6\,p^6\,7\,s^2$

102	103
नोबेलियम	लावरेन्सियम
(No)	(Lr)
$\ldots 5\,f^{14}\,6\,s^2\,6\,p^6\,7\,s^2$	$\ldots 5\,f^{14}\,6\,s^2\,6\,p^6\,6\,d^1\,7\,s^2$

लैन्थेनाइडों की भाँति, ऐक्टिनियम परिवार के तत्त्वों में भी संयोजकता स्तर से तृतीय इलेक्ट्रानी स्तर (5f-उपस्तर) की पूर्ति होती है। संयोजकता तथा इससे पूर्व के इलेक्ट्रानी स्तरों की आकृति नियमतः अपरिवर्तित रहती है। यही कारण है कि ऐक्टिनाइडों के रासायनिक गुणों में समानता होती है। ऐक्टिनाइड परमाणुओं में 5f- तथा 6d- उपस्तरों में स्थित इलेक्ट्रानों की ऊर्जा अवस्थाओं के बीच अन्तर लैन्थेनाइड परमाणुओं के क्रमशः ऊर्जा अन्तर की तुलना में और भी कम होता है। इसीलिये, ऐक्टिनाइड परिवार के प्रथम सदस्यों में 5f-इलेक्ट्रान शीघ्रता से 6d-उपस्तर में आ जाते हैं और रासायनिक आबन्धों के निर्माण में भाग लेते हैं। इसके परिणामस्वरूप, थोरियम से यूरेनियम तक तत्त्वों की सर्वाधिक विशिष्ट उपचयन संख्या +4 से +6 तक पहुँचती है। ऐक्टिनाइड श्रेणी में आगे चलते समय 5f-अवस्था का ऊर्जा स्थायीकरण होता है, और 6d-उपस्तर में इलेक्ट्रानों के उत्तेजन के लिये ऊर्जा का अधिक व्यय होता है। इसके फलस्वरूप, युरेनियम से क्यूरियम की ओर आते हुये तत्त्वों की सर्वाधिक विशिष्ट उपचयन अवस्था +6 से +3 तक गिरती है (हालाँकि +6 और +7 उपचयन अवस्था वाले यौगिक नेप्ट्यूनियम और प्लूटोनियम के लिये प्राप्त किये जा चुके हैं)। बेरकेलियम और इसके बाद के तत्त्व सभी यौगिकों में +3 उपचयन अवस्था रखते हैं।

सभी ऐक्टिनाइड विघटनाभिक होते हैं। थोरियम, प्रोटैक्टिनियम तथा यूरेनियम प्रकृति में पाये जाते हैं क्योंकि इनके समस्थानिकों की अर्ध-आयु अधिक होती है। नेप्ट्यूनियम और प्लूटोनियम प्रकृति में नगण्य मात्रा में पाये जाते हैं। गत 30 वर्षों में शेष सभी ऐक्तिनाइडों को कृत्रिम रूप में प्राप्त कर लिया गया है (दे० भाग 1, विभाग 37)। यद्यपि ऐक्टिनाइड परमाणु अस्थायी होते हैं, तथापि इस परिवार के प्रथम सात तत्त्वों की काफी अधिक मात्रा स्वतंत्र अवस्था में और ऑक्साइड एवं हैलाइड जैसे विभिन्न यौगिकों के रूप में प्राप्त की जाती है।

ऐक्टिनाइड हाइड्रोऑक्साइड $E(OH)_3$ क्षारकीय हैं। इनके सदृश लवण अपनी विलेपता के आधार पर क्रमशः लैन्थेनाइड लवणों से मिलते हैं।

भू-पर्पटी में थोरियम की कुल मात्रा लगभग 10^{-3}% (द्रव्यमान) है। इसके खनिजों में सदैव दुर्लभ मृदा तत्त्व, यूरेनियम और कुछ अन्य धातु होते हैं। थोरियम का सर्वाधिक महत्वपूर्ण औद्योगिक स्रोत खनिज मोनेजाइट है।

स्वतंत्र अवस्था में, थोरियम एक रजत श्वेत उच्चतापसह प्लास्टिक धातु है। इसके यौगिकों में थोरियम की उपचयन अवस्था प्रायः +4 होती है, इसकी सर्वाधिक महत्वपूर्ण आक्साइड ThO_2 है।

थोरियम का उपयोग नाभिकीय इंजीनियरी में किया जाता है। प्राकृतिक थोरियम, जो लगभग सम्पूर्णतया समस्थानिक ^{232}Th से बना होता है, न्यूट्रानों के प्रभाव से यूरेनियम समस्थानिक ^{233}U में रूपांतरित हो जाता है जिसे नाभिकीय ईंधन के रूप में प्रयुक्त किया जाता है (दे० भाग 1, पृ० 136)। थोरियम का उपयोग अनेक ऐलॉयों के घटकों के रूप में भी किया जाता है। विशेष रूप से मैग्नीशियम पर आधारित ऐलॉय, जिनमें थोरियम, जिंक, जिरकोनियम, तथा मैंगेनीज होते हैं, कम घनत्व उच्च बल तथा उच्च ताप पर रासायनिक स्थायित्व द्वारा विशिष्ट होते हैं।

यूरेनियम की खोज 1789 में हुई थी, लेकिन स्वतंत्र अवस्था में इसका पृथक्करण (भूरे-स्टील रंग के धातु के रूप में) 1841 में हुआ। भू-पर्पटी में इसकी कुल मात्रा 3×10^{-4}% (द्रव्यमान) है जो धातु की कुल मात्रा 1.3×10^{14} टन के लगभग होती है। प्रकृति में यूरेनियम की कई प्रकारें पायी जाती हैं। सर्वाधिक महत्वपूर्ण खनिज है यूरैनीनाइट (यूरेनियम डाइऑक्साइड UO_2), पिच ब्लेंड (विभिन्न संयोजन की एक प्रावस्था $UO_{2.0-2.6}$), तथा कार्नोटाइट [पोटैशियम यूरेनिल वैनेडेट $K_2(UO_2)_2 \cdot (VO_4)_2 \cdot nH_2O$]। प्रायः यूरेनियम के अयस्क में उपयोगी खनिज की 0.5% से अधिक मात्रा नहीं होती है।

प्राकृतिक यूरेनियम तीन विघटनाभिक समस्थानिकों से बना होता है: ^{238}U (लगभग 99.3%); ^{235}U (लगभग 0.7%), तथा ^{234}U (लगभग 0.005%)। इनकी अर्ध-आयु क्रमशः 4.5×10^9 वर्ष, 7×10^8 वर्ष, तथा 2.5×10^5 वर्ष है।

यूरेनियम का अत्यन्त महत्वपूर्ण गुण यह है कि इसके कुछ समस्थानिकों के नाभिक न्यूट्रानों को ग्रहण करके विखंडित हो जाते हैं और इसके फलस्वरूप ऊर्जा की बहुत अधिक मात्रा का उत्सर्जन होता है। यूरेनियम के इस गुण का उपयोग नाभिकीय रिएक्टरों में ऊर्जा के स्रोत के रूप में किया जाता है तथा परमाण्वीय बम के कार्य का आधार भी यही है (दे० भाग 1, विभाग 37)। समस्थानिक ^{235}U तथा ^{233}U नाभिकीय ऊर्जा के उत्पादन के लिये प्रत्यक्ष रूप से प्रयुक्त किये जाते हैं। इनमें से प्रथम को इस समस्थानिक द्वारा समृद्ध प्राकृतिक यूरेनियम के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। समृद्धिकरण की सर्वाधिक प्रचलित विधि (या समस्थानिकों के पृथक्करण की विधि) सरंध्रीय विभागों द्वारा समस्थानिकों के गैसीय यौगिकों के विसरण की गति में अन्तर पर आधारित है। यूरेनियम हैक्साफ्लुओराइड UF_6 (उर्ध्वपातक अंक

56.5° सें०) गैसीय यौगिक के रूप में प्रयुक्त की जाती है। प्लूटोनियम समस्थानिक ^{239}Pu, जिसे भी नाभिकीय रिएक्टरों और परमाण्वीय बमों में प्रयुक्त किया जा सकता है, समस्थानिक ^{238}U से प्राप्त किया जाता है।

यूरेनियम यौगिकों की संख्या बहुत बड़ी है। इनमें सर्वाधिक विशिष्ट यूरेनियम (IV) के यौगिक हैं।

यूरेनियम ट्राइऑक्साइड, या यूरेनिक ऐनहाइड्राइड, UO_3 (संतरी रंग का पाउडर) एक उभयधर्मी ऑक्साइड है। अम्लों में विलीन होने के फलस्वरूप इसके लवण प्राप्त होते हैं (जैसे, UO_2Cl_2) जिनमें यूरेनिल नामक UO_2^{2+} एक धनायन है।

यूरेनिल लवणों का रंग प्राय: पीत-हरित होता है और ये जल में भली प्रकार विलीन हो जाते हैं। यूरेनिल लवणों के विलयनों के साथ क्षारों की अभिक्रिया के फलस्वरूप यूरेनिक अम्ल H_2UO_4 के लवण जिन्हें यूरेनेट कहते हैं, तथा डाइयूरेनिक अम्ल $H_2U_2O_7$ के लवण, जिन्हें डाइयूरेनेट कहते हैं, उदाहरणतया, सोडियम यूरेनेट Na_2UO_4 तथा सोडियम डाइयूरेनेट $Na_2U_2O_7$, प्राप्त होते हैं। अंतिम लवण को यूरेनियम काँच बनाने में प्रयुक्त किया जाता है जो पीत-हरित प्रकाश में प्रतिदीप्त होता है।

अध्याय XI

IV, V, VI तथा VII ग्रुपों के माध्यमिक उपग्रुप

आवर्त सारणी के प्रथम तीन ग्रुपों के माध्यमिक उपग्रुपों के तत्वों के गुणों का अध्ययन हम पहले ही कर चुके हैं, तथा अब, इससे पूर्व कि शेष माध्यमिक उपग्रुपों का अध्ययन करें, हम माध्यमिक उपग्रुपों के तत्त्वों, जिन्हें संक्रमण तत्त्व कहते हैं, के सामान्य गुणों का अध्ययन करेंगे।

109. संक्रमण तत्वों के सामान्य गुण. संक्रमण तत्त्वों का स्वरूप सर्वप्रथम उनके परमाणुओं की इलेक्ट्रानी आकृति द्वारा निश्चित होता है जिनके संयोजकता इलेक्ट्रानी स्तर में, नियमतः, दो s-इलेक्ट्रान (तथा कभी-कभी एक s-इलेक्ट्रान*) होते हैं। इन परमाणुओं की निम्न आयनन ऊर्जा इस बात का सूचक है कि नाभिक के साथ संयोजकता इलेक्ट्रानों के आबन्ध अपेक्षाकृत क्षीण हैं, जैसे, वेनेडियम, क्रोमियम, मैंगनीज, लोह, तथा कोबाल्ट की आयनन ऊर्जा क्रमश: 6.74, 6.76, 7.43, 7.90, तथा 7.86 eV है। यही कारण है कि संकरण तत्त्वों के यौगिकों में उपचयन अवस्था धनात्मक होती है, तथा ये विशिष्ट धातुओं की भूमिका निभाते हैं, और इस प्रकार, मुख्य उपग्रुपों के धातुओं के साथ समानता प्रदर्शित करते हैं।

लेकिन मुख्य एवं माध्यमिक उपग्रुपों के धातुओं के बीच काफ़ी विभेद भी होता है। ये विभेद संक्रमण तत्त्वों की इलेक्ट्रानी आकृति के स्वरूपों के साथ भी सम्बंधित होते हैं, जैसे, इनके परमाणुओं के अंतिम से पूर्व इलेक्ट्रानी स्तर में स्थित d-उपस्तर इलेक्ट्रानों द्वारा अपूर्ण होता है। संक्रमण तत्त्वों के परमाणु रासायनिक आबन्ध बनाने के लिये न केवल संयोजकता इलेक्ट्रानी स्तर प्रयुक्त कर सकते हैं (जैसा मुख्य उपग्रुपों के तत्त्वों में होता है), बल्कि उससे पूर्व के स्तरों के d-इलेक्ट्रान और स्वतंत्र d-कक्षक भी प्रयुक्त कर सकते हैं। अतएव, मुख्य उपग्रुपों के धातुओं की अपेक्षा

---

*यहाँ पैलेडियम अपवाद है: इसके अनुत्तेजित परमाणु में कोई 6s इलेक्ट्रान नहीं होते हैं।

संक्रमण तत्त्वों की संयोजकता काफ़ी अधिक अस्थिर होती है। d-इलेक्ट्रानों और स्वतंत्र d-कक्षकों की मदद से रासायनिक आबन्धों को बनाने की सम्भावना संक्रमण तत्त्वों को स्थायी मिश्रित यौगिक बनाने की एकदम स्पष्ट योग्यता का आधार है। जैसा पृष्ठ 298 पर बताया जा चुका है, कि अनेक संक्रमण तत्त्वों के यौगिकों का विशिष्ट रंग इस स्थिति के साथ सम्बंधित है, जबकि मुख्य उपग्रुप धातुओं के यौगिक अधिकांशतः रंगहीन होते हैं।

ग्रुप IV-VII के मुख्य उपग्रुपों के लगभग सभी तत्त्व अधातु होते हैं, जबकि माध्यमिक उपग्रुपों के तत्त्व धातु होते हैं। इसीलिये, आवर्त-सारणी के दक्षिण भाग में मुख्य तथा माध्यमिक उपग्रुपों के तत्त्वों के गुणों में अंतर विशेष रूप से अधिक प्रत्यक्ष हो जाते हैं। हालाँकि, जब मुख्य और माध्यमिक उपग्रुपों के तत्त्व उच्चतर उपचयन अवस्था में होते हैं, तो इनके समरूपी यौगिक काफ़ी अधिक समानता प्रदर्शित करते हैं। उदाहरणतया, क्रोमियम, जो ग्रुप VI के माध्यमिक उपग्रुप में है, अम्लीय ऑक्साइड CrO_3 बनाता है, जो अपने गुणों के आधार पर सल्फर ट्रम ट्राइऑक्साइड SO_3 के साथ समानता रखता है। ये सभी पदार्थ सामान्य अवस्थाओं में ठोस होते हैं तथा जल के साथ अभिक्रिया करके H_2EO_4 संयोजन वाला अम्ल बनाते हैं। ठीक इसी प्रकार, मैंगेनीज और क्लोरीन के ऑक्साइड, जो इन तत्त्वों की उच्चतम उपचयन अवस्था के सदृश हैं, – Mn_2O_7 और Cl_2O_7 – भी समान गुण रखते हैं, तथा HEO_4 सामान्य सूत्र वाले प्रबल अम्लों के ऐनहाइड्राइड हैं।

गुणों में इस समानता का कारण यह है कि उच्चतम उपचयन अवस्था में, मुख्य और माध्यमिक उपग्रुपों के तत्त्वों के परमाणु समान इलेक्ट्रान आकृति रखते हैं। उदाहरणतया, क्रोमियम परमाणु की आकृति है: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$। जब क्रोमियम $+6$ उपचयन अवस्था में होता है (जैसे CrO_3 ऑक्साइड में), इसके परमाणु के छः इलेक्ट्रान (पाँच 3d- और एक 4s-इलेक्ट्रान) संलग्न परमाणुओं के संयोजकता इलेक्ट्रानों के साथ मिलकर (CrO_3 के लिये ऑक्सीजन परमाणु) युग्मित इलेक्ट्रानी युगल बनाते हैं, जो रासायनिक आबन्ध का निर्माण करता है। आबन्ध के निर्माण में प्रत्यक्ष रूप से भाग न लेने वाले शेष इलेक्ट्रानों की आकृति $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ उत्कृष्ट गैस की आकृति के सदृश होती है।

हमें ज्ञात ही है कि एक आवर्त के अंतर्गत मुख्य उपग्रुप तत्त्वों यानी s और p तत्त्वों के परमाणुओं में संयोजकता इलेक्ट्रानी स्तरों की संख्या, इनकी वर्धमान परमाण्वीय संख्या के साथ बढ़ती है, जिसके फलस्वरूप विशिष्ट धातु से विशिष्ट अधातु में काफी तीव्र संक्रमण होता है। संक्रमण तत्त्वों में परमाण्वीय संख्या में वृद्धि होने से संयोजकता इलेक्ट्रानी स्तर की आकृति में अधिक परिवर्तन नहीं होता है। अतएव, इन तत्त्वों के रासायनिक गुण आवर्त में, हालाँकि नियमत रूप से, लेकिन मुख्य उपग्रुप तत्त्वों की तुलना में कम तीव्रता से परिवर्तित हो जाते हैं।

संक्रमण तत्त्वों की एक दशी के अंतर्गत (जैसे, स्कैन्डियम से जिंक तक) तत्त्वों की अधिकतम स्थायी उपचयन अवस्था पहले बढ़ती है (क्योंकि रासायनिक आबन्धों के निर्माण में भाग लेने योग्य d-इलेक्ट्रानों की सँख्या में वृद्धि हो जाती है), और उसके पश्चात घटती है (क्योंकि नाभिक के आवेश के बढ़ने से इसके व d-इलेक्ट्रानों के बीच पारस्परिक क्रिया बढ़ जाती है)। जैसे, स्कैन्डियम, टाइटेनियम, वेनेडियम, क्रोमियम, और मैंगेनीज की अधिकतम उपचयन अवस्था ग्रुप सँख्या के सदृश है, जबकि लोह के लिये यह छः, कोबाल्ट, निकैल, और ताम्र के लिये—तीन, जिंक के लिये दो है। किसी तत्त्व की निश्चित उपचयन संख्या के सदृश यौगिकों का स्थायित्व उसी प्रकार से परिवर्तित हो जाता है। उदाहरणतया, TiO और VO ऑक्साइड, जिनमें टाइटेनियम तथा वेनेडियम $+2$ उपचयन अवस्था में हैं, प्रबल अपचायक हैं, जबकि ताम्र तथा जिंक की समान ऑक्साइडें (CuO और ZnO) कोई अपचयन गुण प्रदर्शित नहीं करती हैं।

मुख्य उपग्रुप में यौगिकों का स्थायित्व, जिनमें तत्त्व अधिकतम उपचयन अवस्था में होता है, कम हो जाता है, नियमतः जैसे-जैसे तत्त्व की परमाण्वीय संख्या में वृद्धि होती है। उदाहरणतया, वे यौगिक जिनमें कार्बन और सिलिकेन की उपचयन अवस्था $+4$ है काफी स्थायी हैं, जबकि लेड के ऐसे ही यौगिक (जैसे, PbO_2) निम्न स्थायित्व रखते हैं और सरलता से अपचयित हो जाते हैं। माध्यमिक उपग्रुपों में उत्क्रमणीय नियमतता देखने में आती है: किसी तत्त्व की परमाण्वीय संख्या में वृद्धि होने से इसके यौगिकों का स्थायित्व अधिकतम उपचयन अवस्था में बढ़ जाता है। जैसे, क्रोमियम (VI) के यौगिक प्रबल उपचायक हैं, जबकि मालिब्डिनेम (VI) और टंग्स्टेन (VI) के यौगिक नहीं हैं।

प्रत्येक माध्यमिक उपग्रुप के अन्तर्गत पाँचवें और छठे आवर्तों के तत्त्वों के गुणों में काफ़ी समानता देखने में आती है। जैसा विभाग 107 में बताया गया है कि इसका कारण लैन्थेनाइड संकुचन परिघटना है।

टाइटेनियम उपग्रुप

टाइटेनियम उपग्रुप में IV ग्रुप के माध्यमिक उपग्रुप के तत्त्व—टाइटेनियम, जिर्कोनियम, हैफ्नियम, तथा कृत्रिम रूप से प्राप्त किया गया कुरचातोवियम (दे० भाग 1, पृ० 129)—सम्मिलित हैं। ग्रुप IV के मुख्य उपग्रुप के धातुओं—टिन तथा लेड—की तुलना में ये तत्त्व अधिक प्रबलता से धात्विक गुण प्रदर्शित करते हैं। टाइटेनियम उपग्रुप तत्त्वों के परमाणु में संयोजकता स्तर में दो इलेक्ट्रान, तथा उससे पूर्व स्थित स्तर में 10 इलेक्ट्रान, जिनमें से दो d-उपस्तर में, होते हैं। इसी कारणवश्, टाइटेनियम उपग्रुप धातुओं की सर्वाधिक विशिष्ट उपचयन अवस्था $+4$ है।

स्वतंत्र अवस्था में टाइटेनियम तथा इसके समरूप विशिष्ट धातु हैं जिनका स्वरूप इस्पात की भाँति होता है। ये सभी उच्चतापसह और वायु एवं जल के प्रभाव के प्रतिस्थायी होते हैं।

110. टाइटेनियम. (Titanium) टाइटेनियम प्रकृति में बहुत विपुल मात्रा में उपलब्ध है। भू-पर्पटी में इसकी मात्रा 0.6% (द्रव्यमान) है, जो इंजीनियरी में विस्तृत रूप से प्रयुक्त किये जाने वाले धातुओं, जैसे ताम्र, लेड, और जिंक, की मात्रा से अधिक है।

टाइटेनियम युक्त खनिज प्रकृति में हर स्थान पर हैं। इनमें सर्वधिक महत्वपूर्ण हैं: टाइटेनोमैग्नेटाईट $FeTiO_3 \cdot nFe_3O_4$, इलेमेनाइट $FeTiO_3$, स्फीन या टाइटेनाइट $CaTiSiO_5$, और रयूटाईल TiO_2। सोवियत संघ में टाइटेनियम अयस्कों के निक्षेप यूराल में हैं।

टाइटेनियम के औद्योगिक उत्पादन में, अयस्क या सान्द्रण को टाइटेनियम डाइऑक्साइड TiO_2 में रूपांतरित किया जाता है, और इसके बाद क्लोरिनीकरण कर दिया जाता है। लेकिन 800° से 1 000° सें० पर भी क्लोरिनीकरण काफी धीमी गति से होता है। कार्बन की उपस्थिति में व्यावहारिक कार्य के लिये इसकी गति प्रर्याप्त है; कार्बन मुख्यत: ऑक्सीजन के साथ मिलकर CO बनाता है:

$$TiO_2 + 2Cl_2 + 2C = TiCl_4 + 2CO$$

प्राप्त होने वाली टाइटेनियम (IV) क्लोराइड मैग्नीशियम के साथ उपचयित हो जाती है:

$$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$$

फिर प्राप्त होने वाले मिश्रण को निर्वात में गर्म किया जाता है। मैग्नीशियम तथा इसके क्लोराइड वाष्पित होकर संघनित्र में निक्षेपित हो जाते हैं। अवशेषस्पंजी टाइटेनियम – को पुन: गलित करके ठोस तन्य धातु प्राप्त कर लिया जाता है।

ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, और कार्बन के अधिमिश्रण टाइटेनियम के यांत्रिकीय गुणों को काफ़ी अधिक विकृत कर देते हैं, तथा इनकी मात्रा अधिक होने पर टाइटेनियम भंगुर बन जाता है और व्यावहारिक कार्य के लिये अनुपयुक्त हो जाता है। चूँकि उच्चताप पर इन अधातुओं के साथ टाइटेनियम अभिक्रिया करता है, तो इसका अपचयन ऑर्गान के माध्यम में एक बंद उपकरण में किया जाता है, तथा इसका शुद्धिकरण और पुनर्गलन उच्च निर्वात में किया जाता है।

अत्यधिक शुद्ध टाइटेनियन की मामूली मात्रा प्राप्त करने के लिए आयोडाइड विधि (दे० विभाग 79) प्रयुक्त की जाती है।

धात्विक टाइटेनियम का गलनाँक 1 665° सें०, तथा घनत्व 4.505 ग्रा०/सें० मी०^3 है। टाइटेनियम एक साधारणतया सक्रिय धातु है। Ti/Ti^{2+} विन्यास का मानक

इलेक्ट्रोडी विभव – 1.63 वोल्ट होता है। लेकिन धातु की सतह पर एक घनी रक्षी परत जम जाने से, टाइटेनियम संक्षारण के प्रति काफी अधिक रोधन रखता है जो इसे जंगरोधी इस्पात से अधिक श्रेष्ठतर बना देता है। यह वायु व समुद्री जल में उपचयित नहीं होता है, अनेक सक्रिय रासायनिक माध्यमों, विशेषकर तनु और सान्द्रित नाइट्रिक अम्ल, तथा ऐक्वा रेजिया में भी, इसमें कोई परिवर्तन नहीं होता है।

संक्षारण के प्रति इसका अत्यधिक प्रतिरोध टाइटेनियम को रासायनिक उपकरण बनाने के लिये एक श्रेष्ठ पदार्थ बना देते हैं। लेकिन इसका मुख्य गुण, जिनके कारण आधुनिक इंजीनियरी में इसका उपयोग निरन्तर बढ़ता जा रहा है, स्वयं टाइटेनियम और ऐलुमिनियम के साथ इसके ऐलॉयों की उच्च ऊष्मा-प्रतिरोधकता है। ये ऐलॉय उच्च ताप पर अपना बल और अन्य उच्च यांत्रिकीय गुण बनाये रहते हैं। इस सभी के कारण टाइटेनियम वायुयान और राकेट इंजीनियरी में एक बहुमूल्य पदार्थ है।

ऐलुमिनियम की तुलना में टाइटेनियम मामूली-सा हल्का है, लेकिन तीन गुना अधिक दृढ़ है। इस पर यांत्रिकीय इंजीनियरी के अनेक क्षेत्रों में टाइटेनियम के अनेक उपयोग आधारित हैं। इतना कहना ही उपयुक्त होगा कि टाइटेनियम और इसके एलॉयों से बने पुर्जे आन्तरिक दहन ईंजनों का द्रव्यमान लगभग 30% कम कर देते हैं।

इंजीनियरी में टाइटेनियम के उपयोग की अत्यधिक सम्भावनाओं के फलस्वरूप इसके उत्पादन में बहुत ही अधिक वृद्धि हुई है। 1948 में इसका विश्व में सर्वप्रथम व्यावसायिक उत्पादन 2.5 टन था, 1954 में इसका उत्पादन 7 000 टन, तथा 1957 में 30 000 टन हो गया। उत्पादन की यह गति किसी अन्य धातु में नहीं देखी गई है।

उच्च ताप पर टाइटेनियम हैलोजन, ऑक्सीजन, सल्फर, नाइट्रोजन, तथा अन्य तत्त्वों के साथ मिल जाता है। इसके कारण इस्पात के अतिरिक्त लोह के साथ टाइटनियम का एलॉय (फैरोटाइटेनियम) प्रयुक्त किया जाता है। गलित इस्पात में टाइटेनियम नाइट्रोजन व ऑक्सीजन के साथ मिलकर प्रथम का इस्पात पिंडन के समय उत्सर्जन नहीं होने देता – विदररहित सजातीय ढला धातु प्राप्त होता है।

कार्बन के साथ मिलकर टाइटेनियम कार्बाइड बनाता है। टाइटेनियम और टंग्स्टेन कार्बाइडों में कोबाल्ट डाल कर ऐसे ऐलॉय प्राप्त किये जाते हैं जिनकी कठोरता हीरक के समान होती है।

टाइटेनियम डाइऑक्साइड TiO_2 एक श्वेत उच्चतापसह पदार्थ है जो जल व तनु अम्लों में अविलेय हैं। यह एक उभयधर्मी ऑक्साइड है, लेकिन इसके क्षारकीय तथा अम्लीय गुण – दोनों ही क्षीण हैं।

टाइटेनियम डाइऑक्साइड का उपयोग उच्चतापसह काँच, ग्लेज, इनैमल, ऊष्मारोधी प्रयोगशाला उपकरण तथा उच्च आवरण शक्ति वाला श्वेत तैल पेन्ट (टाइटेनियम श्वेत) बनाने में किया जाता है।

TiO_2 तथा $BaCO_3$ का संलग्न बेरियम टाइटेनेट $BaTiO_3$ बनाता है। यह लवण अत्यधिक विद्युत्शीलता रखता है और वैद्युत-क्षेत्र के प्रभाव से विकृत हो सकता है। बेरियम टाइटेनेट के क्रिस्टलों का उपयोग छोटे आकार के उच्च-धारिता वाले वैद्युत संधारित्रों में, पराध्वनि उपकरणों में, ध्वनि ग्राहियों में, तथा जलीय ध्वनिक यंत्रों में किया जाता है।

111. जिर्कोनियम (Zirconium), **हैफ्नियम** (Hafnium). जिर्कोनियम काफी अधिक मात्रा में पाया जाने वाला एक तत्त्व है: भू-पर्पटी में इसकी मात्रा 0.025% (द्रव्यमान) है। जिर्कोनियम काफी विस्तृत है, तथा इसके काफी बड़े निक्षेप कम ही पाये जाते हैं।

स्वतंत्र अवस्था में, जिर्कोनियम एक द्युतिमान धातु है जिसका घनत्व 6.45 ग्र०/सें० मी० है और गलनाँक 1855° सें० है। एकदम शुद्ध जिर्कोनियम अत्यधिक प्लास्टिक होता है और इस पर सरलता से शीतन तथा गर्म कार्य किया जा सकता है। टाइटेनियम की भाँति, जिर्कोनियम के यांत्रिकीय गुण अधातुओं, विशेषकर ऑक्सीजन, के अधिमिश्रणों की उपस्थिति में नष्ट होने लगते हैं।

धात्विक जिर्कोनियम का एक अत्यन्त बहुमूल्य गुण विभिन्न माध्यमों में संक्षारण के प्रति इसका उच्च प्रतिरोध है। उदाहरणतया, यह हाइड्रोक्लोरिक और नाइट्रिक अम्लों, और क्षारों में विलीन नहीं होता है।

जिर्कोनियम वस्तुतः धीमे (तापीय) न्यूट्रानों का अभिग्रहण नहीं करता है। यह गुण तथा इसके साथ ही संक्षारण के प्रति इसका उच्च प्रतिरोध और उच्च ताप पर इसका उच्च यांत्रिकीय बल जिर्कोनियम और इसके ऐलॉयों को ऊर्जा के परमाण्वीय रिएक्टरों के लिये मुख्य निर्माण सामग्री बना देते हैं। सर्वाधिक महत्वपूर्ण जिर्कोनियम एलॉयों में जिर्कलॉय आते हैं जो टिन, लोह, क्रोमियम तथा निकैल की थोड़ी-सी मात्रा से बने होते हैं।

इस्पात के उत्पादन में, जिर्कोनियम की मात्रा डालने पर इसमें से ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, और सल्फर का निष्कासन हो जाता है। ऐलॉय घटक के रूप में जिर्कोनियम का उपयोग कुछ कवच, रंगरोधी, और ऊष्मा-रोधी इस्पातों में किया जाता है।

ताम्र में जिर्कोनियम डालने पर ताम्र के बल में वृद्धि हो जाती है और इसकी उच्च वैद्युत चालकता वस्तुतः अपरिवर्तित रहती है। एक मैग्नीशियम आधारित ऐलॉय, जिसमें 4-से5% जिंक तथा 0.6 से 0.7% जिर्कोनियम हो, शुद्ध मैग्नीशियम की तुलना में दुगुना कठोर होता है और 200° सें० पर भी अपना बल नहीं खोता। जिर्कोनियम डालने पर ऐलुमिनियम ऐलॉयों के गुण भी श्रेष्ठतर हो जाते हैं।

जिर्कोनियम डाइऑक्साइड ZrO_2 का उच्च गलनाँक (लगभग 2700° सें०), तापीय विस्तारण का अत्यधिक निम्न गुणाँक, तथा रासायनिक प्रक्रिया के प्रति स्थायित्व होता है। यह विभिन्न प्रकार की उच्चतापसह वस्तुएँ, जैसे क्रूसिबल, बनाने में उपयुक्त

किया जाता है। काँच उद्योग में, ZrO_2 का उपयोग उच्चतापसह काँच, और मृतिका उद्योग में—इनैमल तथा ग्लेस बनाने में किया जाता है।

अत्यधिक कठोरता के कारण जिर्कोनियम कार्बाइड ZrC चूर्णन पदार्थों के रूप में तथा काँच काटने के लिये हीरक के स्थान पर प्रयुक्त किया जाता है।

हैफनियम के अपने कोई खनिज नहीं होते हैं, और प्रकृति में यह जिर्कोनियम के साथ मिलता है। रासायनिक गुणों के आधार पर यह जिर्कोनियम के साथ काफी समानता रखता है, लेकिन इलेक्ट्रानों को तीव्रता से बंदी करने की योग्यता के आधार पर भिन्नता रखता है। इसी कारणवश इस तत्व का उपयोग परमाण्वीय रिएक्टरों के नियंत्रण एवं रक्षी उपकरणों में किया जाता है। इस कार्य के लिये धात्विक हैफनियम इसके कुछ यौगिक, जैसे हैफनियम डाइऑक्साइड HfO_2 दोनों ही प्रयुक्त किये जाते हैं। डाइऑक्साइड का उपयोग उच्च अपवर्तनाँक वाले प्रकाशीय काँच के निर्माण में भी किया जाता है।

वैनेडियम उपग्रुप

वैनेडियम उपग्रुप में ग्रुप V के माध्यमिक उपग्रुप के तत्त्व: वैनेडियम, नियोबियम, तथा टैन्टेलम, आते हैं। ये तत्त्व, जिनके एक परमाणु के संयोजकता इलेक्ट्रानी स्तर में दो या एक इलेक्ट्रान होता है, धात्विक गुणों के आधार पर और हाइड्रोजन यौगिकों की अनुपस्थिति के आधार पर मुख्य उपग्रुप के तत्त्वों (नाइट्रोजन, फास्फोरस, आदि) से भिन्न होते हैं। लेकिन दोनों उपग्रुपों के तत्त्वों के अवकलज उच्चतम उपचयन अवस्था में काफी अधिक समानता रखते हैं।

वैनेडियम और इसके अनुरूपों के सर्वाधिक विशिष्ट यौगिक वे हैं जिनमें उपचयन सँख्या +5 है। इनके उच्चतर ऑक्साइड अम्लीय ऑक्साइडों के गुण प्रदर्शित करते हैं और ये क्रमशः वैनेडिक, नियोबिक, और टैन्टेलिक अम्ल बनाते हैं।

स्वतंत्र अवस्था में वैनेडियम, नियोबियम, तथा टैन्टेलम रासायनिक क्रिया के प्रति स्थायी हैं और इनका गलनाँक काफी उच्च होता है। ये धातु और क्रोमियम, मालिब्डिनेम, टंग्स्टन, रीनियम (दे० विभाग 114-118), तथा रूथेनियम, रोडियम, ऑस्मियम और इरीडियम (दे० तालिका 18, पृ० 435) सभी उच्चतापसह धातु हैं। जब किसी धातु का गलनाँक क्रोमियम के गलनाँक (1890° सें०) से अधिक हो जाता है, तो इस धातु को परम्परागत रूप से उच्चतापसह धातु कहते हैं।

गत समय में शुद्ध अवस्था में और एलॉयों के रूप में उच्चतापसह धातुओं का महत्व नई तकनीकी तथा उपकरणों वाले उद्योग की अनेक शाखाओं में बढ़ गया है।

112. वैनेडियम (Vanadium). प्रकृति में वैनेडियम के यौगिक काफी विस्तृत रूप से फैले हुये हैं और इनका भंडार यथेष्ट है। भू-पर्पटी में वैनेडियम की कुल मात्रा 0.0015% (द्रव्यमान) है।

सोवियत संघ में वैनेडियम का मुख्य स्रोत लोह् और वैनेडियम युक्त मिश्रित अयस्क हैं। सामान्यतः, अयस्कों से या तो फैरोवैनेडियम नामक लोह् के साथ वैनेडियम का एलॉय ; या वैनेडियम एनहाइड्राइड V_2O_5 प्राप्त होता है। शुद्ध धातु इसके यौगिकों से प्राप्त किया जाता है: V_2O_5 का कैल्सियमतापीय अपचयन करके, VCl_3 का मैग्नीशियम-तापीय अपचयन करके, या VI_2 का तापीय वियोजन करके।

शुद्ध वैनेडियम एक रजत तन्य धातु है जिसका घनत्व 5.96 ग्रा०/सें० मी^{3}० व गलनाँक लगभग 1900° सें० है। टाइटेनियम की भाँति, वैनेडियम में ऑक्सीजन, नाइट्रोजन और हाइड्रोजन के अधिमिश्रणों की उपस्थिति में इसके यांत्रिकीय गुण तीव्रता से नष्ट हो जाते हैं।

वैनेडियम की विशेषता जल, समुद्री जल और क्षारीय विलयनों में इसका उच्च रासायनिक स्थायित्व है। यह हाइड्रोफ्लुओरिक अम्ल, सान्द्रित नाइट्रिक एवं सल्फ्युरिक अम्लों, और एक्वा रेजिया में विलीन हो जाता है।

वैनेडियम का मुख्य उपयोग इस्पात के सम्मिश्र के रूप में है। केवल 0.1 से 0.3% वैनेडियम की मात्रा वाला इस्पात काफी अधिक दृढ़ व तन्य होता है और धक्कों, तथा टक्कर आदि के प्रति संवेदनशील नहीं होता है, जो उदाहरणतया, मोटर-गाड़ी के ऐक्सल के लिये विशेष महत्व रखता है, जिनको निरंतर प्रघात लगता रहता है। नियमानुसार, इस्पात में वैनेडियम अन्य एलॉय तत्त्वों के साथ मिलाकर डाला जाता है: क्रोमियम, निकैल, टंग्स्टन, और मालिब्डिनेम। वैनेडियम का अत्यधिक उपयोग कल-पुर्जे व संरचनात्मक इस्पात के उत्पादन में किया जाता है (दे० विभाग 127)। इसे लोह् के एलॉय में भी प्रयुक्त किया जाता है।

वैनेडियम चार ऑक्साइड बनाता है: VO, V_2O_3, VO_2 और V_2O_5। उच्चतर ऑक्साइड V_2O_5 की एक स्पष्ट अम्लीय प्रकृति है, डाइऑक्साइड VO_2 उभयधर्मी है, तथा दोनों निम्न ऑक्साइड केवल क्षारकीय गुण प्रदर्शित करते हैं। सर्वाधिक महत्वपूर्ण आक्साइड V_2O_5 तथा इसके अवकलज हैं।

वैनेडियम (V) ऑक्साइड, या वैनेडियम एनहाइड्राइड V_2O_5 एक संतरी रंग का पदार्थ है जो क्षारों में विलीन होकर वैनडेट नामक मेटावैनेडिक अम्ल HVO_3 के लवण बनाता है।

वैनेडियम (V) ऑक्साइड तथा वैनडेट का उपयोग रासायनिक उद्योग में उत्प्रेरक के रूप में सल्फ्यूरिक अम्ल बनाने की संस्पर्श प्रक्रिया एवं कुछ कार्बनिक संश्लेषणों में किया जाता है।

113. नियोबियम (Niobium), **टैन्टेलम** (Tantalum). भू-पर्पटी में नियोबियम की मात्रा 0.002% द्रव्यमान तथा टैन्टेलम की मात्रा 0.0002% (द्रव्यमान) है। ये दोनों तत्त्व वैनेडियम के साथ काफ़ी समानता रखते हैं। स्वतन्त्र अवस्था में, ये उच्चतापसह धातु हैं, और कठोर होते हैं लेकिन भंगुर नही होते हैं, तथा इन

पर यांत्रिकीय कार्य भली प्रकार किया जा सकता है। नियोबियम का घनत्व 8.57 ग्रा०/सें० मी०^3 और टैन्टेलम का घनत्व 16.6 ग्रा०/सें० मी^{3}० होता है। इनके गलनांक क्रमशः 2500° तथा 3000° सें० हैं।

दोनों धातु, विशेषकर टैन्टेलम, कई आक्रामक माध्यमों में स्थायी हैं। ये हाइड्रोक्लोरिक, सल्फ्यूरिक, नाइट्रिक और क्लोरिक अम्ल तथा ऐक्वा-रेजिया के साथ अभिक्रिया नहीं करते, क्योंकि इन धातुओं की सतह पर ऑक्साइड की एक महीन परत जम जाती है जो रासायनिक रूप से स्थायी होती है। उदाहरणतः, टैन्टेलम पर टैन्टेलम (V) ऑक्साइड Ta_2O_5 की परत जम जाती है। यही कारण है कि टैन्टेलम केवल उन पदार्थों के साथ, जैसे फ्लुओरीन, हाइड्रोजन फ्लुओराइड, हाइड्रोफ्लुओरिक अम्ल, और क्षारों के गालकों के साथ अभिक्रिया करता है जो ऑक्साइड की परत के साथ अभिक्रिया कर सकते हैं या उसमें प्रवेश कर सकते हैं।

नियोबियम अनेक ऊष्मा-रोधी एवं संक्षारण-रोधी ऐलॉयों का एक मुख्य घटक है। नियोबियम के ऊष्मा-रोधी ऐलॉयों का विशेष महत्व है, जिन्हें गैस-टरबाइन, जेट-इंजन और राकेटों के उत्पादन में प्रयुक्त किया जाता है। यह उनके यांत्रिकीय गुणों को तीव्रता से अधिक उत्तम बना देता है और संक्षारण रोधन में वृद्धि करता है। 1 से 4% नियोबियम वाले इस्पात उच्च ऊष्मा-रोधी होते हैं तथा इन्हें उच्च-दाब क्वथित्रों के निर्माण में प्रयुक्त किया जाता है। नियोबियम की थोड़ी-सी मात्रा वाला इस्पात संरचनाओं के वैद्युत वेल्डन के लिए एक उत्तम पदार्थ है: इससे वेल्ड का बल असाधारणतः अत्यधिक हो जाता है।

टैन्टेलम के उपयोग के सर्वाधिक महत्वपूर्ण क्षेत्र इलेक्ट्रॉनिकी और यांत्रिकीय इंजीनियरी हैं। इलेक्ट्रॉनिकी में, इसे वैद्युत-अपघट्य संधारित्रों, दृढ़ नलिकाओं के ऐनोड, और छड़ों के निर्माण में प्रयुक्त किया जाता है। रासायनिक उद्योग में, अम्लों के उत्पादन के लिए आवश्यक पात्रों के निर्माण में इसे प्रयुक्त किया जाता है। दुर्लभ-मृदा धातुओं, जैसे धातुओं का गलन, टैन्टेलम से बनी क्रूसिबलों में किया जाता है। इसे उच्च ताप भट्टिओं के तापक के निर्माण में भी प्रयुक्त किया जाता है। टैन्टेलम मानव जीव के जैव ऊतकों के साथ अभिक्रिया नहीं करता है तथा इन्हें हानि नहीं पहुँचाता है। इसी कारणवश इसे शल्य क्रिया में खंडित अस्थियों को युग्मित करसे के लिए प्रयुक्त किया जाता है।

टैन्टेलम के उपयोग के कई क्षेत्रों में नियोबियम इसका प्रतिद्वन्दी है। चूँकि नियोबियम टैन्टेलम की अपेक्षा सस्ता है, तो इससे काफ़ी अधिक आर्थिक प्रभाव पड़ता है।

नियोबियम और टैन्टेलम कार्बाइड अत्यधिक कठोर होते हैं और कर्तन उपकरणों के निर्माण में धातु-उद्योग में प्रयुक्त होते हैं।

क्रोमियम उपग्रुप

यह उपग्रुप ग्रुप VI के माध्यमिक उपग्रुप के धातुग्रों – क्रोमियम, मॉलिब्डेमन और टंग्स्टन – से बनता है।

क्रोमियम उपग्रुप के तत्त्व के परमाणु के संयोजकता इलेक्ट्रॉनी स्तर में एक या दो इलेक्ट्रॉन होते हैं। इन तत्त्वों की धात्विकी प्रकृति और मुख्य उपग्रुप के तत्त्वों से इनकी भिन्नता का कारण यही है। इसके साथ ही इनकी अधिकतम उपचयन संख्या +6 होती है, क्योंकि, संयोजकता इलेक्ट्रॉनों के अतिरिक्त, अपूर्ण अंतिम-से-पूर्व-परत के इलेक्ट्रॉनों की क्रमशः संख्या आबन्ध निर्माण में भाग ले सकती है।

क्रोमियम तथा इसके अनुरूपों के सर्वाधिक विशिष्ट अवकलज उच्चतम उपचयन अवस्था वाले होते हैं। ये अनेक प्रकार से सदृश सल्फ़र यौगिकों के साथ समानता रखते हैं।

114. क्रोमियम (Chromium). भू-पर्पटी में क्रोमियम की कुल मात्रा 0.02% (द्रव्यमान) है। प्रकृति में यह मुख्यतः क्रोमाइट $FeO \cdot Cr_2O_3$ के रूप में मिलता है जिसके विपुल भंडार कज़ाखस्तान और यूराल में है।

कोयले के साथ क्रोमाइट का अपचयन करने पर लौह के साथ क्रोमियम का ऐलॉय प्राप्त होता है – फेरोक्रोम, जिसे क्रोमियम इस्पात के उत्पादन में लौह व इस्पात उद्योग में प्रत्यक्ष रूप से प्रयुक्त किया जाता है। शुद्ध क्रोमियम प्राप्त करने के लिए, सर्वप्रथम क्रोमियम (III) ऑक्साइड बनाई जाती है, इसके बाद ऐलुमिनोतापीय विधि द्वारा इसका अपचयन किया जाता है।

क्रोमियम एक कठोर द्युतिमान धातु है जिसका गलनांक 1890° सें०, और घनत्व 7.19 ग्रा०/सें० मी^{3}० है। सामान्य ताप पर, क्रोमियम जल एवं वायु के प्रति निष्क्रिय है। तनु सल्फ्यूरिक और हाइड्रोक्लोरिक अम्लों में यह विलीन होकर हाइड्रोजन का उत्सर्जन करता है। क्रोमियम शीतित सान्द्रित नाइट्रिक अम्ल में विलीन नहीं होता है तथा इसके साथ प्रक्रिया के पश्चात् निष्क्रिय हो जाता है।

धात्विक क्रोमियम का उपयोग क्रोमियम-लेपन तथा ऐलॉय इस्पातों के सर्वाधिक महत्वपूर्ण घटकों में किया जाता है। इस्पात में क्रोमियम डालने पर ऐक्वा-रेजिया में सामान्य ताप पर तथा उच्च ताप पर गैसों में इस्पात का संक्षारण-रोधन बढ़ जाता है। क्रोमियम इस्पात की कठोरता भी अधिक होती है। जंग-रोधी, अम्ल-रोधी, तथा ऊष्मा-रोधी इस्पातों का एक घटक क्रोमियम होता है (दे० पृ० 259, 264, 319 तथा विभाग 127)।

क्रोमियम तीन ऑक्साइड बनाता है: क्रोमियम (II) ऑक्साइड CrO – इसकी प्रकृति क्षारकीय है, क्रोमियम (III) ऑक्साइड Cr_2O_3 जो उभयधर्मी गुण प्रदर्शित करती है, तथा क्रोमियम (VI) ऑक्साइड या क्रोमिक ऐनहाइड्राइड CrO_3 – एक

अम्लीय ऑक्साइड। इन तीन ऑक्साइडों के क्रमशः क्रोमियम यौगिकों की तीन श्रृंखलाएँ होती हैं।

क्रोमियम (II) यौगिक—हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में क्रोमियम विलीन करने पर एक नीला विलयन प्राप्त होता है जिसमें क्रोमियम (II) क्लोराइड $CrCl_2$ होती है। इस विलयन में कोई क्षार डालने पर क्रोमियम (II) हाइड्रॉक्साइड $Cr(OH)_2$ का पीत अवक्षेप प्राप्त होता है। क्रोमियम (II) के यौगिक स्थायी नहीं होते हैं तथा वायु की ऑक्सीजन द्वारा शीघ्रतापूर्वक क्रोमियम (III) यौगिकों में उपचयित हो जाते हैं।

क्रोमियम (III) यौगिक—क्रोमियम (III) ऑक्साइड Cr_2O_3 एक हरा उच्चतापसह पदार्थ है जो क्रोम हरा के नाम से डिस्टेम्पर और तैल पेन्ट के उत्पादन में प्रयुक्त किया जाता है। सिलीकेटों के साथ संगलित होकर क्रोमियम (III) ऑक्साइड उन्हें हरा बना देती है। इसीलिये इसे काँच तथा पोर्सेलीन के रंजन में प्रयक्त किया जाता है। इसे पॉलिश यौगिकों में भी प्रयुक्त किया जाता है। क्रोमियम (III) हाइड्रॉक्साइड $Cr(OH)_3$ क्षारों तथा क्रोमियम (III) लवणों की अभिक्रिया के फ़लस्वरूप एक नीला-भूरा अवक्षेप बनाती है:

$$Cr^{3+} + 3OH^- = Cr(OH)_3 \downarrow$$

ऐलुमिनियम तथा ज़िंक हाइड्रॉक्साइडों की भाँति, यह उभयधर्मी है, और अम्लों में विलीन होकर क्रोमियम (III) लवण बनाती है, तथा क्षारों में विलीन होकर हरा पन्ना के रंग का क्रोमाइट विलयन बनाती है; जैसे:

$$Cr(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Cr(OH)_6]$$

या

$$Cr(OH)_3 + 3OH^- = [Cr(OH)_6]^{3-}$$

अन्य धातुओं की ऑक्साइडों के साथ Cr_2O_3 का संगलन करके प्राप्त किए गये क्रोमाइट, जिन्हें मुख्यतः द्वि-संयोजी धातुओं के लिए जाना जाता है, $M(CrO_2)_2$ सूत्र के सदृश संरचना रखते हैं तथा मेटा क्रोमस अम्ल $HCrO_2$ के लवण हैं। प्राकृतिक क्रोमाइट $Fe(CrO_2)_2$ भी यही गुण रखता है।

सर्वाधिक विस्तृत रूप से पाया जाने वाला क्रोमियम (III) लवण क्रोमियम एवं पोटैशियम का द्वि लवण है—क्रोम ऐलम $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ जो नीले-बैंगनी क्रिस्टल बनाता है। क्रोम ऐलम का उपयोग चर्म उद्योग में चर्म शोधन के लिये, और वस्त्र उद्योग में रंजन के लिये रंगबंधक के रूप में किया जाता है।

क्रोमियम (III) लवण कई प्रकार से ऐलुमिनियम लवणों के साथ समानता रखते हैं। ये जलीय विलयनों में काफ़ी अधिक जलपघटित हो जाते हैं और शीघ्रता से क्षारीय लवणों में रूपान्तरित हो जाते हैं। क्रोमियम (III) लवण, ऐलुमिनियम की भाँति, क्षीण अम्लों के साथ कोई लवण नहीं बनाता है।

क्रोमियम (III) लवणों के विलयनों का रंग प्रायः नीला-बैंगनी होता है, लेकिन गर्म किये जाने पर हरा हो जाता है। शीतित करने के बाद कुछ समय में ये अपना रंग पुनः प्राप्त कर लेते हैं। रंग के इस परिवर्तन का कारण समावयवी लवण हाइड्रेटों का बनना है जो मिश्रित यौगिक हैं जिनमें सभी या कुछ जलीय अणु सममिश्र के आंतरिक क्षेत्र में समन्वयी रूप से आबन्धित हैं। कुछ स्थितियों में, ऐसे हाइड्रेट ठोस अवस्था में सफ़लतापूर्वक पृथक कर लिए गये हैं। उदाहरणतः, क्रोमियम (III) क्लोराइड $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ के क्रिस्टल हाइड्रेट के तीन समावयवी रूप हैं: नीला-बैंगनी, गहरा हरा तथा हल्का हरा क्रिस्टल, जिनका संयोजन एक समान है। इन समावयवों की संरचना सिल्वर-नाइट्रेट के साथ नये बनाये गये विलयनों की विभिन्न अभिक्रियाओं के आधार पर निर्धारित की जा सकती है। जब सिल्वर नाइट्रेट नीले-बैंगनी हाइड्रेट के विलयन के साथ अभिक्रिया करता है, तो सम्पूर्ण क्लोरीन अवक्षेपित हो जाती है; गहरे हरे हाइड्रेट के विलयन से क्लोरीन के दो-तिहाई भाग का अवक्षेपण होता है, और हल्के हरे हाइड्रेट के विलयन से क्लोरीन के केवल एक तिहाई भाग का अवक्षेपण होता है। इन आँकड़ों को ध्यान में रखते हुये एवं क्रोमियम की समन्वय संख्या को 6 के बराबर मानते हुये, हम विचाराधीन क्रिस्टल हाइड्रेट की संरचना को निम्न सूत्र द्वारा व्यक्त कर सकते हैं:

$$[Cr(H_2O)_6]Cl_3 \quad [Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O \quad [Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$$

नीला – बैंगनी   गहरा हरा   हल्का हरा

अतएव, क्रोमियम (III) क्लोराइड हाइड्रेट समावयव का कारण आन्तरिक तथा बाह्य समावयवी क्षेत्रों के बीच समान ग्रुपों (H_2O तथा Cl^-) का भिन्न विस्तारण है, जिसे हाइड्रेट समावयव का उदाहरण कहा जा सकता है (पृ० 304)।

क्रोमियम (VI) यौगिक. सर्वाधिक महत्वपूर्ण क्रोमियम (VI) यौगिक हैं: क्रोमियम ट्राइऑक्साइड या क्रोमिक ऐनहाइड्राइड CrO_3 तथा सदृश अम्लों के लवण – क्रोमिक H_2CrO_4 और डाइक्रोमिक $H_2Cr_2O_7$। ये दोनों अम्ल केवल जलीय विलयनों में ही रह सकते हैं, तथा विलयन से इन्हें पृथक करने पर ये क्रोमियम ट्राइऑक्साइड तथा जल में विघटित हो जाते हैं। हालांकि, इनके लवण काफी स्थायी हैं, तथा डाइक्रोमिक अम्ल के लवण डाइक्रोमेट या बाइक्रोमेट कहलाते हैं।

लगभग सभी क्रोमेट पीले रंग के होते हैं। इनमें से कुछ वर्णकों के रूप में प्रयुक्त किये जाते हैं। उदाहरणतः, लेड क्रोमेट $PbCrO_4$, जो जल में अविलेय है, पीत तैल पेन्ट बनाने के लिये क्रोम पीत के नाम से प्रयुक्त किया जाता है।

यदि किसी क्रोमेट, उदाहरणतः पोटैशियम क्रोमेट K_2CrO_4 के विलयन का अम्लीकरण किया जाये, तो $Cr_2O_7^{2-}$ आयनों में CrO_4^{2-} आयनों के रूपान्तरण के फ़लस्वरूप विलयन का शुद्ध पीत रंग नारंगी रंग में परिवर्तित हो जाएगा। विलयन

से नारंगी-लाल रंग के क्रिस्टलों के रूप में डाइक्रोमिक अम्ल का लवण – पोटैशियम डाइक्रोमेट $K_2Cr_2O_7$ पृथक किया जा सकता है। डाइकोमेट में क्रोमेट के रूपान्तरण की अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है :

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

यह अभिक्रिया उत्क्रमणीय है। यह इस तथ्य पर जोर डालता है कि जब डाइक्रोमेट जल में विलीन होता है, तो सदैव, लेकिन नगण्य, H^+ और CrO_4^{2-} आयनों की एक निश्चित मात्रा प्राप्त होती है। यही कारण है कि डाइक्रोमेट विलयन की अम्लीय अभिक्रिया होती है। डाइक्रोमेट विलयन में क्षार डालने पर विलयन में हाइड्रॉक्साइड आयन हाइड्रोजन आयनों को आबंधित कर देंगे, और संतुलन वाम पक्ष की ओर विस्थापित हो जाएगा, तथा इसके परिणामस्वरूप डाइक्रोमेट का रूपान्तरण क्रोमेट में हो जाएगा। अतः, अतिरिक्त हाइड्रॉक्साइड आयनों की विद्यमानता में, विलयन में वस्तुतः केवल CrO_4^{2-} आयन यानी क्रोमेट – होते हैं तथा अतिरिक्त हाइड्रोजन आयनों की उपस्थिति में केवल $Cr_2O_7^{2-}$ आयन अर्थात् डाइक्रोमेट होते हैं।

क्षारीय धात्विक क्रोमेट प्राप्त करने के लिए क्षारों की उपस्थिति में क्रोमियम (III) यौगिकों का अम्लीकरण किया जाता है। उदाहरणतः जब ब्रोमीन पोटेशियम क्रोमाइट के विलयन के साथ अभिक्रिया करती है, तो पोटैशियम क्रोमेट प्राप्त होता है :

$$2K_3[Cr(OH)_6] + 3Br_2 + 4KOH = 2K_2CrO_4 + 6KBr + 8H_2O$$

यहाँ उपचयन के घटने का प्रमाण इस तथ्य से मिलता है कि क्रोमाइट विलयन का हरित-पन्ना रंग एक तीव्र पीत रंग में परिवर्तित हो जाता है।

क्रोमेट को बनाने की अन्य विधि है – उपचायक, उदाहरणतः पोटैशियम क्लोरेट, की उपस्थिति में क्षार के साथ Cr_2O_3 का संगलन:

$$Cr_2O_3 + 4KOH + KClO_3 = 2K_2CrO_4 + KCl + 2H_2O$$

क्रोमेट एवं डाइक्रोमेट प्रबल उपचायक हैं तथा अनेक पदार्थों के उपचयन के लिए विस्तृत रूप में प्रयुक्त किये जाते हैं। उपचयन अम्लीय विलयन में किया जाता है तथा प्रायः इसके फ़लस्वरूप रंग में तीव्र परिवर्तन होता है [डाईक्रोमेट नारंगी रंग के होते हैं, जबकि क्रोमियम (III) लवणों का रंग हरा या हरा-बैंगनी होता है]।

हम देख चुके हैं कि क्रोमियम (III) और क्रोमियम (VI) यौगिक अम्लीय तथा क्षारीय विलयनों में विभिन्न स्वरूपों में विद्यमान होते हैं : अम्लीय विलयन में Cr^{3+} या $Cr_2O_7^{2-}$ आयनों के रूप में, तथा क्षारीय विलयन में $[Cr(OH)_6]^{3-}$ या CrO_4^{2-} आयनों के रूप में। अतएव, क्रोमियम (III) और क्रोमियम (VI) के यौगिकों का रूपांतरण विलयन की अभिक्रिया पर निर्भर करते हुये विभिन्न प्रकार

से घटता है। अम्लीय विलयन में स्थान लेने वाला संतुलन निम्न है :

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

तथा क्षारीय विलयन में :

$$[Cr(OH)_6]^{3-} + 2OH^- \rightleftarrows CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^-$$

है।

हालाँकि, अम्लीय और क्षारीय दोनों ही विलयनों में क्रोमियम (III) के उपचयन के फलस्वरूप विलयन की pH कम हो जाती है। उत्क्रमणीय प्रक्रिया–क्रोमियम (VI) के अपचयन–में pH का मान बढ़ जाता है। अतः, ले० शताल्ये नियम के अनुसार विलयन की अम्लीयता में वृद्धि होने पर संतुलन क्रोमियम (VI) के अपचयन की दिशा में विस्थापित हो जाता है, तथा अम्लीयता कम हो जाने पर क्रोमियम (III) के उपचयन की दिशा में विस्थापित हो जाता है। अन्य शब्दों में, क्रोमियम (VI) यौगिकों के उपचयन गुण अम्लीय विलयन में, तथा क्रोमियम (III) यौगिकों के अपचयन गुण क्षारीय विलयन में सर्वाधिक व्यक्त होते हैं। यही कारण है कि, जैसा ऊपर बताया गया है, क्रोमाइटों एवं क्रोमेटों का उपचयन क्षार की उपस्थिति में किया जाता है, और क्रोमियम यौगिक उपचायक के रूप में अम्लीय विलयन में प्रयुक्त किये जाते हैं।

कुछ उपापचयन अभिक्रियाओं के उदाहरण, जिनमें डाइक्रोमेट भाग लेते हैं, नीचे दिये गये हैं।

1. सल्फ्यूरिक अम्ल द्वारा अम्लित डाइक्रोमेट के विलयन में से हाइड्रोजन सल्फाइड गुजारने पर विलयन का संतरी रंग हरित हो जाता है, तथा द्रव सल्फर के उत्सर्जन के परिणामस्वरूप गँदला हो जाता है :

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3S\downarrow + K_2SO_4 + 7H_2O$$

2. पोटेशियम डाइक्रोटमे के साथ सान्द्रित हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की अभिक्रिया के फलस्वरूप क्लोरीन का उत्सर्जन होता है और एक हरित विलयन प्राप्त होता है, जिसमें क्रोमियम (III) क्लोराइड विद्यमान होता है :

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2CrCl_3 + 3Cl_2\uparrow + 2KCl + 7H_2O$$

3. सल्फ्यूरिक अम्ल की पर्याप्त मात्रा वाले पोटैशियम डाइक्रोमेट के सान्द्रित विलयन में से सल्फर डाइऑक्साइड गुजारने पर पोटैशियम और क्रोमियम (III) सल्फेटों की समअणुक मात्रा प्राप्त होती है :

$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

विलयन के वाष्पित हो जाने पर क्रोम-फिटकरी इससे पृथक हो जाती है। क्रोम-फिटकरी के वाणिज्य उत्पादन के लिये इस ग्राभिक्रिया का उपयोग किया जाता है।

पोटैशियम डाइक्रोमेट $K_2Cr_2O_7$ ग्रौर सोडियम डाइक्रोमेट $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ सर्वाधिक महत्वपूर्ण डाइक्रोमेट हैं। ये संतरी-लाल रंग के क्रिस्टल बनाते हैं। ये दोनों लवण उपचायक के रूप में ग्रनेक कार्बनिक यौगिकों के उत्पादन में, चर्म उद्योग में चर्म परिष्करण के लिये, ग्रौर माचिस तथा वस्त्र-उद्योगों में विस्तृत पैमाने पर प्रयुक्त किये जाते हैं। पोटैशियम या सोडियम डाइक्रोमेट के जलीय विलयन के साथ सान्द्रित सल्फ्यूरिक ग्रम्ल के मिश्रण, जिसे **क्रोमिक ग्रम्ल मिश्रण** कहते हैं, को प्राय: तीव्र उपचयन के लिये, तथा रासायनिक पात्रों को साफ करने के लिये प्रयुक्त किया जाता है।

क्रोमिक ग्रम्ल के सभी लवण विषैले होते हैं।

पोटैशियम या सोडियम डाइक्रोमेट के संतृप्त विलयन के साथ सान्द्रित सल्फ्यूरिक ग्रम्ल की ग्राभिक्रिया के फलस्वरूप गहरे लाल रंग के सुई-नुमा क्रिस्टलों के रूप में क्रोमियम ट्राइग्रॉक्साइड या क्रोमिक ऐनहाइड्राइड CrO_3 का ग्रवक्षेपण होता है:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = 2CrO_3 \downarrow + K_2SO_4 + H_2O$$

क्रोमियम ट्राइग्रॉक्साइड एक सर्वाधिक प्रबल उपचायक है। उदाहरणतया, एथिल ऐल्कोहॉल इसके सम्पर्क में ग्राकर ज्वलित हो जाती है। किसी पदार्थ का उपचयन करके क्रोमियम ट्राइग्रॉक्साइड क्रोमियम (III) ग्रॉक्साइड Cr_2O_3 में रूपांतरित हो जाती है।

क्रोमियम ट्राइग्रॉक्साइड जल में शीघ्रता से विलीन हो कर क्रोमिक तथा डाइक्रोमिक ग्रम्ल बनाती है।

115. मॉलिब्डेनम (Molibdenium). मॉलिब्डेनम का मुख्य प्राकृतिक यौगिक मॉलिब्डेनाइट, या मॉलिब्डेनम ग्लान्स MoS_2 है, जो एक खनिज है। यह ग्रैफाइट के साथ ग्रत्यधिक समानता रखता है ग्रौर इसे काफी ग्रधिक समय तक ग्रैफाइट ही माना जाता था। 1778 में कार्ल शील ने सिद्ध किया कि नाइट्रिक ग्रम्ल के साथ मॉलिब्डेनाइट की ग्रभिक्रिया के फलस्वरूप प्राप्त होने वाले ग्रवशेष में ग्रम्ल के गुण विद्यमान होते हैं। उसने इसका नाम मॉलिब्डिक ग्रम्ल रखा ग्रौर यह निष्कर्ष निकाला कि यह खनिज किसी एक नये तत्त्व का सल्फाइड है। पाँच वर्ष पश्चात्, चारकोल के साथ मॉलिब्डिक ग्रम्ल का भर्जन करके इस तत्त्व को स्वतंत्र ग्रवस्था में प्राप्त किया गया।

भू-पर्पटी में मॉलिब्डेनम की कुल मात्रा 0.001% (द्रव्यमान) है। मॉलिब्डेनम ग्रयस्क के निक्षेप सोवियत संघ, चिली, मैक्सिको, नॉर्वे, ग्रौर मोरोक्को में हैं। मॉलिब्डेनम की बहुत ग्रधिक मात्रा सल्फाइड ताम्र ग्रयस्कों में विद्यमान होती है।

मॉलिब्डेनाइट से धात्विक मॉलिब्डेनम प्राप्त करने के लिये प्रथम को भर्जन द्वारा MoO_3 में परिवर्तित किया जाता है, जिससे हाइड्रोजन के साथ धातु को अपचयित कर लिया जाता है। यहां मॉलिब्डेनम पाउडर के रूप में प्राप्त होता है।

संहत मॉलिब्डेनम मुख्यत: पाउडर धात्विकी विधियों द्वारा प्राप्त किया जाता है। इस प्रक्रिया में पाउडर ब्लैंक में संपीडित किया जाता है और फिर ब्लैंक को सिन्टरित कर दिया जाता है।

पाउडर से संपीडित ब्लैंक एक निश्चित आकृति के पिंड होते हैं जो प्राय: छड़ों के रूप में होते हैं। मॉलिब्डेनम की छड़ें 300 MPa दाब तक इस्पात संपीडक साँचों में बनायी जाती हैं। छड़ों का सिन्टरन दो चरणों में हाइड्रोजन के माध्यम में किया जाता है। प्रथम – प्रारम्भिक सिन्टरन 1 100°-1 200° सें० ताप पर किया जाता है और इसका उद्देश्य छड़ों का बल एवं वैद्युत चालकता बढ़ाना है। द्वितीय चरण – उच्च ताप सिन्टरन में छड़ों में से वैद्युत-धारा गुजारी जाती है, जिससे छड़ें धीरे-धीरे 2 200°-2 400° सें० ताप तक गर्म हो जाती हैं। प्राप्त होने वाला उत्पाद संहत धातु होता है। सिन्टरित छड़ों पर यांत्रिकीय प्रक्रियाएँ, जैसे फोर्जन या कर्षण, की जाती हैं।

विशाल मॉलिब्डेनम ब्लैंक – 2 000 कि० ग्रा० तक द्रव्यमान वाले निपिंड – आर्क गलन द्वारा बनाये जाते हैं। आर्क भट्ठियों में गलन निर्वात में किया जाता है। आर्क कैथोड (सिन्टरित मॉलिब्डेनम छड़ों का बंडल) और ऐनोड (शोतित ताम्र की क्रूसिबल) के बीच ज्वलित की जाती है। कैथोड का धातु गलित हो कर क्रूसिबल में एकत्रित हो जाता है। चूंकि ताम्र की तापीय चालकता उच्च होती है और ऊष्मा का निष्कासन शीघ्रता से हो जाता है, तो मॉलिब्डेनम भी शीघ्रता से ठोस हो जाता है।

अत्यधिक परिशुद्ध मॉलिब्डेनम और अन्य उच्चतापसह धातुओं के उत्पादन के लिये इलेक्ट्रॉनकिरण-पुंज गलन प्रयुक्त किया जाता है। इस विधि में धातु की सतह पर टकराने वाले इलेक्ट्रॉनों की गतिज ऊर्जा के अधिकाँश भाग को ऊष्मा में परिवर्तित कर दिया जाता है। इलेक्ट्रॉन किरण-पुंज गलन का उपकरण इलेक्ट्रॉन गन, जो इलेक्ट्रॉनों के नियन्त्रणीय प्रवाह का जनन करती है, और गलन कक्ष से बना होता है। गलन उच्च निर्वात में किया जाता है, जिससे अशुद्धियों का गलनाँकों पर वाष्पित होकर निष्कासन (O, N, P, As, Fe, Cu, Ni इत्यादि) सुनिश्चित हो जाता है। इसके अतिरिक्त, उच्च विरलन भी आवश्यक है, ताकि वायु के अणुओं के साथ इलेक्ट्रॉनों की टक्कर न हो, अन्यथा इलेक्ट्रॉन अपनी ऊर्जा खो देंगे। इलेक्ट्रॉन किरण-पुंज गलन के पश्चात् मालिब्डेनम की शुद्धता 99.9% हो जाती है।

संहत उच्चतापसह धातुओं के अतिरिक्त, पाउडर धात्रिकी विधि कई अन्य पदार्थों के उत्पादन में भी प्रयुक्त की जाती है। इनमें सर्वाधिक महत्वपूर्ण हैं: कार्बाइड ठोस ऐलॉय, फेराइट, सरंध्र पदार्थ और सर्मेट।

कार्बाइड ठोस ऐलॉयों की चर्चा अग्रिम विभाग और फेराइट की चर्चा विभाग 128 में की गई है। सरंध्र पदार्थों से बनी वस्तुओं के उदाहरण हैं: सरंध्र बेयरिंग और धात्विक फिल्टर। प्रथम का निर्माण कांस्य तथा ग्रैफाइट पाउडरों का सिन्टरन करके किया जाता है। इस प्रकार के बेयरिंगों के सरंध्रों को स्नेहक द्वारा संसेचित कर दिया जाता है, ताकि इन्हें स्नेहन की अवस्था में, और उत्पादों के संदूषण के खतरे की स्थिति में (उदाहरणतया, खाद्य एवं वस्त्र उद्योगों में) प्रयोग किया जा सके। धात्विक फिल्टरों का निर्माण ताम्र, निकैल, और जंगरोधी इस्पात के पाउडरों के सिन्टरन द्वारा किया जाता है। इनका उपयोग नाना प्रकार के द्रवों, तेलों, द्रवित ईंधनों के परिष्करण के लिये किया जाता है, इनकी कार्य-अवधि दीर्घ होती है, ये उच्च ताप पर स्थायी होते हैं, तथा इनका निर्माण सरंध्रता के विस्तृत वर्गीकरण के साथ किया जा सकता है।

सर्मेट, या धातु-मृत्तिका पदार्थ, धात्विक पाउडरों और अधात्विक घटकों—उच्चता-पसह आक्साइडों, कार्बाइडों, बोराइडों इत्यादि, के मिश्रण के सिन्टरन द्वारा बनाया जाता है। धात्विक घटक के रूप में मुख्यतः क्रोमियम तथा लौह उपग्रुपों के धातु प्रयोग किये जाते हैं। इन पदार्थों में मृत्तिका की उच्चतापसहनता, कठोरता तथा ऊष्मा-प्रतिरोधकता और धातुओं की चालकता, सुघट्यता, एवं अन्य गुण सम्मिलित होते हैं।

मॉलिब्डेनम एक रजत श्वेत धातु है, जिसका घनत्व 10.2 ग्रा०/सें० मी०^3 और गलनाँक 2 620° सें० है। सामान्य ताप पर यह वायु की विद्यमानता में परिवर्तित नहीं होता है, लेकिन गर्म करने पर यह श्वेत ट्राइऑक्साइड MoO_3 में उपचयित हो जाता है। सामान्य ताप पर हाइड्रोक्लोरिक और तनु सल्फ्यूरिक अम्ल इसके साथ अभिक्रिया नहीं करते हैं; मॉलिब्डेनम नाइट्रिक अम्ल व गर्म सान्द्रित सल्फ्यूरिक अम्ल में विलीन हो जाता है।

मॉलिब्डेनम के सम्पूर्ण उत्पादन का लगभग 80% भाग इस्पात की विशेष कोटि के निर्माण में प्रयुक्त किया जाता है। यह अनेक प्रकार के जंगरोधी इस्पातों का घटक है; इसके अतिरिक्त, इसकी विद्यमानता से ऊष्मा प्रतिरोधकता बढ़ जाती है।

टैन्टेलम के साथ मॉलिब्डेनम का ऐलॉय प्रयोगशाला पात्रों के निर्माण में प्रयुक्त किया जाता है, जिन्हें रासायनिक प्रयोगशालाओं में प्लैटिनम पात्रों के स्थान पर प्रयोग किया जाता है। शुद्ध मॉलिब्डेनम से इलेक्ट्रॉनिक वाल्व, और तापदीप्त लैम्पों के भाग बनाये जाते हैं: ऐनोड, ग्रिड, कैथोड, धारा प्रवेशमार्ग, तथा तंतु होल्डर।

अपने यौगिकों में मॉलिब्डेनम धनात्मक उपचयन अवस्थाएँ प्रदर्शित करता है, जैसे छः, पाँच, चार, तीन, और दो। मॉलिब्डेमन (VI) के यौगिक सर्वाधिक स्थायी होते हैं। इनमें सर्वाधिक महत्वपूर्ण मॉलिब्डिक अम्ल H_2MoO_4 के लवण (मॉलिब्डेट) हैं जिनकी प्रायः सम्मिश्र संरचना होती है।

अमोनियम मॉलिब्डेट $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$ का उपयोग फास्फोरिक अम्ल की उपस्थिति ज्ञात करने के लिये और संख्यात्मक विश्लेषण के लिये किया जाता है, जिसके साथ यह $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 6\,H_2O$ संरचना वाला विशिष्ट पीत अवक्षेप बनाता है। अन्तिम विषम बहुलक अम्ल वर्ग का सम्मिश्र फास्फोमॉलिब्डिक अम्ल का अमोनियम लवण है। (दे० पृ० 300)।

116. टंगस्टन (Wolfram). जहाँ तक भू-पर्पटी में इसकी उपलब्धि [0.007% द्रव्यमान] का सम्बन्ध है, तो यह क्रोमियम से निम्नतर है, लेकिन मॉलिब्डेनम से पूर्व आता है। टंग्स्टन के प्राकृतिक यौगिक अधिकांशतः टंग्स्टेट होते हैं, अर्थात् टंग्स्टिक अम्ल H_2WO_4 के लवण। उदाहरणतया, सर्वाधिक महत्वपूर्ण टंग्स्टन अयस्क — वुल्फ्रैमाइट — लौह और मैंगनीज टंग्स्टोंटो से बनी होती है। खनिज शीलाइट $CaWO_4$ भी काफी प्रचलित है।

वुल्फ्रैमाइट से टंग्स्टन प्राप्त करने के लिये प्रथम को वायु में सोडा के साथ संगलित किया जाता है। टंग्स्टन सोडियम टंग्स्टेट में रूपांतरित हो जाता है, जिसे जल के साथ गालक से निकाल लिया जाता है, और लौह एवं मैंगनीज Fe_2O_3 एवं Mn_3O_4 यौगिकों में रूपांतरित हो जाते हैं, जो जल में अविलेय हैं।

जलीय विलयन की अभिक्रिया हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ की जाती है जिसके फलस्वरूप स्वतंत्र टंग्स्टिक अम्ल एक उभयधर्मी पीत अवक्षेप के रूप में पृथक हो जाता है:

$$Na_2WO_4 + 2HCl = H_2WO_4 \downarrow + 2NaCl$$

भर्जन करने पर टंग्स्टिक अम्ल टंग्स्टिक ट्राइऑक्साइड WO_3 में रूपांतरित हो जाता है। हाइड्रोजन या कार्बन के साथ इसका अपचयन करके (इसके लिये कार्बन श्याम की श्रेष्ठतम कोटि प्रयुक्त की जाती है), धात्विक टंग्स्टन का पाउडर प्राप्त किया जाता है, जिसकी भावी प्रक्रिया मॉलिब्डेनम पाउडर की भाँति की जाती है और इस प्रकार संहत धातु प्राप्त किया जाता है।

टंग्स्टन एक भारी श्वेत धातु है, जिसका घनत्व 19.3 ग्रा०/सें० मी०^3 है। इसका गलनांक (लगभग 3 400° सें०) अन्य सभी धातुओं के गलनांकों से अधिक है। टंग्स्टन का वेल्डन किया जा सकता है तथा इसका महीन तंतुओं में कर्षण सम्भव है।

वायु में टंग्स्टन का उपचयन केवल इसके लाल तप्त होने पर स्थान लेता है। अम्लों के प्रति, और ऐक्वा रेजिया के प्रति भी, यह बहुत स्थायी है, लेकिन नाइट्रिक अम्ल एवं हाइड्रोजन फ्लुओराइड के मिश्रण में विलीन हो जाता है।

टंग्स्टन के कुल उत्पादन का अधिकाँश भाग धात्विकी में विशेष इस्पात और ऐलाय बनाने में प्रयुक्त किया जाता है। उच्च-वेग इस्पात, जिसे कल-पुर्जो के निर्माण में प्रयोग किया जाता है, 20% टंग्स्टन से बना होता है, और इसमें स्वतः कठोरी

गुण विद्यमान है। ऐसा इस्पात लाल तप्त होकर भी अपनी कठोरता बनाये रखता है। यही कारण है कि टंग्स्टन से बने कर्तित्र धातु कर्तन की गति काफी अधिक बढ़ा देते हैं।

उच्च-वेग इस्पातों के अतिरिक्त, अन्य टंग्स्टन और टंग्स्टन-क्रोमियम इस्पातों का उपयोग काफी विस्तृत है। उदाहरणतया, 1 से 6% तक टंग्स्टन और 2% तक क्रोमियम से बना इस्पात आड़ा, मिलिंग, कर्तन, पंचित्र, और डाइ बनाने में प्रयुक्त होता है।

सर्वाधिक उच्चतापसह धातु होने के नाते टंग्स्टन अनेक ऊष्मा-रोधी ऐलायों में प्रयोग किया जाता है। विशेष रूप से, कोबाल्ट और क्रोमियम के साथ इसके ऐलॉय–स्टेलाइट–बहुत कठोर होते हैं, जीर्ण-तथा ऊष्मा-रोधी होते हैं। ताम्र के साथ और रजत के साथ टंग्स्टन के ऐलॉय उच्च वैद्युत एवं तापीय चालकता रखते हैं और जीर्ण-रोधी होते हैं। इनका उपयोग छुरी-फल स्विच, परिपथ-विच्छेदक के कार्य-कारी भागों और बिन्दु वेल्डन के इलेक्ट्रोडों को बनाने में किया जाता है।

तार, पट्ट, और अनेक घटकों के रूप में शुद्ध टंग्स्टन का उपयोग वैद्युत-लैम्पों, रेडियो-इलेक्ट्रॉनिकी और एक्स-किरण उपकरणों के निर्माण में होता है। टंग्स्टन तापदीप्त लैम्पों के तंतुओं के लिये सर्वश्रेष्ठ पदार्थ है: इसका उच्च कार्य-कारी तापमान 2200° – 2500° सें०) इसकी उच्च प्रदीप्त कार्य-क्षमता को, एवं इसके नगण्य वाष्पण को सुनिश्चित बनाये रखता है–इससे बने तंतुओं की कार्य-अवधि बहुत अधिक होती है। टंग्स्टन से बनी तारों और छड़ों का उपयोग उच्च-ताप भट्ठियों (3000° सें० ताप तक) में तापक तंतु के रूप में भी किया जाता है।

टंग्स्टन कार्बाइड WC की कठोरता बहुत अधिक होती है (हीरक के बराबर), यह जीर्ण-रोधी तथा उच्चतापसह होता है। इसके आधार पर सर्वाधिक उत्पादी कठोर औज़ारी ऐलॉय बनाये गये हैं। इनमें 85—95% WC और 5—15% कोबाल्ट होता है जो ऐलॉय को आवश्यक दृढ़ता प्रदान करता है। ऐसे कुछ प्रकार के ऐलॉयों में टंग्स्टन कार्बाइड के अतिरिक्त टाइटेनियम, टेन्टेलम, और नियोबियम कार्बाइड भी होते हैं। इन सभी ऐलॉयों का उत्पादन पाउडर धात्विकी विधि द्वारा किया जाता है और इनका उपयोग मुख्यत: कर्तन एवं वेधन पुर्जों के कार्यकारी के निमर्ण के लिये किया जाता है।

टंग्स्टन यौगिक मॉलिब्डेनम यौगिकों के साथ काफी अधिक समानता रखते हैं। इनमें सर्वाधिक महत्वपूर्ण टंग्स्टिक अम्ल H_2WO_4 और इसके लवण हैं।

मैंगनज़ उपग्रुप

इस उपग्रुप में ग्रुप VII के माध्यमिक उपग्रुप के तत्त्व सम्मिलित हैं: मैंगनीज, टेक्नीशियम, और रीनियम। ग्रुप VII के मुख्य उपग्रुप के तत्त्वों–हैलोजेन–तथा इनके बीच लगभग वही सम्बन्ध है, जो सम्बन्ध ग्रुप VI के मुख्य उपग्रुप और माध्यमिक

उपग्रुप के तत्त्वों के बीच है। चूंकि इनके सयोजकता इलेक्ट्रानी स्तर में केवल दो इलेक्ट्रान होते हैं, इसीलिये मैंगनीज और इसके समरूप इलेक्ट्रान ग्रहण नहीं कर सकते हैं, तथा, हैलोजोन के विपरीत, हाइड्रोजन के साथ कोई यौगिक नहीं बनाते हैं। लेकिन इन तत्त्वों के उच्चतर ऑक्सीजन यौगिक एक निश्चित सीमा तक क्रमशः हैलोजेन यौगिकों से काफी मिलते हैं, क्योंकि यहाँ भी सात इलेक्ट्रॉन ऑक्सीजन के साथ आबन्धों के निर्माण में भाग ले सकते हैं। अतएव, इनकी उच्चतम उपचयन अवस्था +7 है।

अपने नाम वाले उपग्रुप के तत्त्वों में सर्वाधिक महत्वपूर्ण तत्त्व स्वयं मैंगनीज है। रीनियम, जिसकी खोज 1925 में हुई, एक दुर्लभ तत्त्व है, लेकिन कुछ बहुमूल्य गुणों के कारण इसका उपयोग इंजीनियरी में किया जाता है। टेक्नीशियम भू-पर्पटी में नहीं मिलता है। मॉलिब्डेनम परमाणुओं की नाभिकाओं पर भारी हाइड्रोजन (ड्यूटेरियम) समस्थानिक की नाभिकों—ड्यूट्रॉनों—द्वारा बमबारी करके इसे कृत्रिम रूप से 1937 में प्राप्त किया गया [दे० भाग 1, पृ० 128]। टेक्नीशियम "तकनीकी" विधि द्वारा कृत्रिम रूप से प्राप्त किया जाने वाला सर्वप्रथम तत्त्व था, जहाँ से इसका नाम रखा गया।

117. मैंगनीज (Manganum). मैंगनीज काफी विपुल मात्रा में पाया जाने वाला एक तत्त्व है; भू-पर्पटी में इसकी मात्रा 0.1% (द्रव्यमान) है। मैंगनीज-युक्त सर्वाधिक विस्तृत खनिज पाइरोलुसाइट है, जो मैंगनीज डाइऑक्साइड Mn_2O_2 है। खनिज हौसमैनाइट Mn_3O_4 और ब्राउनाइट Mn_2O_3 भी काफी महत्वपूर्ण हैं।

सोवियत संघ में मैंगनीज के विशाल भँडार हैं। जहाँ तक उच्च-कोटि की मैंगनीज अयस्कों का प्रश्न है, तो विश्व में सोवियत संघ का प्रथम स्थान है।

मैंगनीज का उत्पादन या तो $MnSO_4$ के विलयन के विद्युत्-अपघटन द्वारा किया जाता है, या वैद्युत भट्ठियों में सिलीकन के साथ इसकी ऑक्साइडों से अपघटन द्वारा किया जाता है। द्वितीय विधि (सिलीकोतापीय) सस्ती है, लेकिन कम शुद्ध उत्पाद प्राप्त होता है। वैद्युत्-अपघटन विधि में, अयस्क को +2 उपचयन अवस्था में मैंगनीज यौगिकों में अपचयित किया जाता है। तत्पश्चात्, इन यौगिकों को सल्फ्यूरिक अम्ल तथा अमोनियम सल्फेट के मिश्रण में विलीन किया जाता है। प्राप्त होने वाले विलयन का वैद्युत्-अपघटन किया जाता है। कैथोड से निक्षेपित धातु को पृथक कर लिया जाता है, और फिर उसे निपिंडों में पुनर्गलित कर देते हैं।

मैंगनीज रजत जैसा कठोर भंगुर धातु है। इसका घनत्व 7.44 ग्रा०/सें० मी०^3 है, और गलनाँक 1245° सें० है। मैंगनीज के चार क्रिस्टलीय रूपांतरण होते हैं, जिनमें से प्रत्येक रूपांतरण तापीय गतिज रूप से एक निश्चित सीमा के अन्दर स्थायी होता है। 707° सें० ताप से नीचे ऐल्फामैंगनीज स्थायी होता है, और इसकी संरचना

बहुत महीन होती है (इसके मूल कोश में 58 परमाणु होते हैं), जो इसकी भंगुरता का कारण है।

विद्युत्-वाहक श्रेणी में मैंगनीज का स्थान ऐलुमिनियम और जिंक के बीच में है: Mn^{2+}/Mn विन्यास का मानक इलैक्ट्रोडी विभव -1.179 वोल्ट है। वायु में मैंगनीज पर ऑक्साइड की एक महीन परत चढ़ जाती है जो गर्म किये जाने पर भी इसका अतिरिक्त उपचयन नहीं होने देती लेकिन बहुत अधिक विभाजित अवस्था में मैंगनीज का उपचयन बहुत शीघ्रता से हो जाता है। सामान्य ताप पर मैंगनीज के साथ जल बहुत धीरे-धीरे अभिक्रिया करता है, और गर्म किये जाने पर इस आभिक्रिया की गति तीव्र हो जाती है। यह तनु हाइड्रोक्लोरिक और नाइट्रिक अम्लों, तथा गर्म सान्द्रित सल्फ्यूरिक अम्ल में भी विलीन होकर Mn^{2+} धनायन बनाता है (यह शीतित सल्फ्यूरिक अम्ल में वस्तुतः अविलेय है)।

मैंगजीज का मुख्य उपयोग ऐलॉयी इस्पात के उत्पादन में होता है। 15% Mn से बना मैंगनीज इस्पात बहुत अधिक कठोर व दृढ़ होता है। इस प्रकार के इस्पात का उपयोग संदलन मशीन, बॉल मिल, और रेलवे लाइनें बनाने में किया जाता है। अनेक मैग्नीशियम-आधारित ऐलॉयों में मैंगनीज डाला जाता है, ताकि संक्षारण के प्रति उनका रोधन श्रेष्ठतर हो जाये। मैंगनीज और निकैल के साथ ताम्र के ऐलॉय—मैंगनीन—का ताप प्रतिरोध स्थिरांक निम्न होता है (दे० विभाग 86)। अनेक ऐलुमिनियम ऐलॉयों में भी मैंगनीज की थोड़ी-सी मात्रा डाली जाती है।

मैंगनीज चार सरल ऑक्साइड (MnO, Mn_2O_3 MnO_2 तथा Mn_2O_7) तथा एक मिश्रित ऑक्साइड Mn_3O_4 (या $MnO \cdot Mn_2O_3$) बनाता है। प्रथम दो ऑक्साइडें क्षारकीय गुण प्रदर्शित करती हैं, तथा मैंगनीज डाइऑक्साइड MnO_2 उभयधर्मी है, और उच्चतर ऑक्साइड Mn_2O_7 परमैंगेनिक अम्ल $HMnO_4$ की एक ऐनहाइड्राइड है। मैंगनीज (VI) के अवकलज भी होते हैं, लेकिन इनकी क्रमशः ऑक्साइड MnO_3 अभी तक प्राप्त नहीं की जा सकी है।

मैंगनीज (II) के यौगिक—मैंगनीज डाइऑक्साइड, और परमैंगेनिक अम्ल के लवण (परमैंगेनेट), जिनमें मैंगनीज $+7$ उपचयन अवस्था में है,—व्यावहारिक दृष्टिकोण से इसके सर्वाधिक महत्वपूर्ण यौगिक है।

मैंगनीज (II) के यौगिक. तनु अम्लों में मैंगनीज के विलीन होने पर, या अनेक प्राकृतिक मैंगनीज यौगिकों के साथ अम्लों की आभिक्रिया के फलस्वरूप मैंगनीज (II) के लवण प्राप्त होते हैं। उदाहरणतः, मैंगनीज डाइऑक्साईड के साथ हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की अभिक्रिया द्वारा क्लोरीन के उत्पादन के पश्चात् शेष विलयन से हल्के-गुलाबी वर्ण के क्रिस्टलों के रूप में मैंगनीज (II) क्लोराइड $MnCl_2$ प्राप्त होती है। ठोस मैंगनीज (II) लवण प्रायः गुलाबी रंग के होते हैं, जबकि उनके विलयन लगभग सदैव रंगहीन होते हैं।

मैंगनीज (II) लवणों के विलयनों के साथ क्षारों की अभिक्रिया से मैंगनीज (II) हाइड्रोऑक्साइड $Mn(OH)_2$ का एक श्वेत अवक्षेप प्राप्त है। यह अवक्षेप अम्लों में शीघ्रता से विलीन हो जाता है। यह वायु में तीव्रता से कृष्ण हो जाता है, और भूरे रंग के मैंगनीज (IV) हाइड्रोऑक्साइड $Mn(OH)_4$ में उपचयित हो जाता है।

जब हाइड्रोजन के साथ उच्चतर मैंगनीज ऑक्साइड अपचयित की जाती है, तो एक भारी पाउडर के रूप में मैंगनीज (II) ऑक्साइड MnO प्राप्त होता है।

मैंगनीज (IV) के यौगिक. मैंगनीज के सर्वाधिक स्थायी यौगिक एक गहरा भूरा मैंगनीज डाइऑक्साइड MnO_2 है। मैंगनीज के निम्नतर यौगिकों के उपचयन, तथा उच्चतर यौगिकों के अपचयन दोनों ही में यह शीघ्रता से प्राप्त होता है। हम पहले ही बता चुके हैं कि MnO_2 उभयधर्मी ऑक्साइड है; इसके दोनों अम्लीय तथा क्षारीय गुण बहुत क्षीण होते हैं।

अम्लीय माध्यम में मैंगनीज डाइऑक्साइड एक तीव्र उपचायक है। इसी रूप में इसे हाइड्रोजन क्लोराइड से क्लोरीन बनाने में तथा शुष्क गैल्वेनी सेलों के निर्माण में प्रयोग किया जाता है। मैंगनीज (IV) के लवण, उदाहरणतया, $MnCl_4$ तथा $Mn(SO_4)_2$ बहुत अस्थायी होते हैं।

मैंगनीज (VI) और (VII) के यौगिक. पोटैशियम कार्बोनेट तथा नाइट्रेट के साथ मैंगनीज डाइऑक्साइड के संगलन के फलस्वरूप एक हरा गालक प्राप्त होता है जो जल में विलीन होकर एक अतिसुन्दर हरा विलयन बनाता है। इस विलयन से गहरे हरे रंग के पोटैशियम मैंगेनेट K_2MnO_4 के क्रिस्टल – मैंगनिक अम्ल H_2MnO_4 के लवण – पृथक किये जा सकते हैं। विलयन में भी पोटैशियम मैंगेनेट बहुत अस्थायी होता है।

पोटैशियम मैंगेनेट के उत्पादन की अभिक्रिया निम्न प्रकार है:

$$\overset{+IV}{Mn}O_2 + K_2CO_3 + K\overset{+V}{N}O_3 = K_2\overset{+VI}{Mn}O_4 + K\overset{+III}{N}O_2 + CO_2 \uparrow$$

यदि वायु में मैंगेनेट विलयन को रख दिया जाये तो इसका रंग हरे से किरमिजी हो जाएगा, और एक गहरा-भूरा अवक्षेप प्राप्त होगा। इसका कारण यह है कि जलीय विलयन में मैंगेनेट उसी समय परमैंगेनिक अम्ल $HMnO_4$ के लवणों (परमैंगेनेट) में रूपांतरित हो जाता है और मैंगनीज डाइऑक्साइड बनाता है। इस अभिक्रिया का समीकरण निम्न है:

$$\underset{\text{पोटैशियम मैंगेनेट}}{3K_2MnO_4} + 2H_2O \rightleftarrows \underset{\text{पोटैशियम परमैंगेनेट}}{2KMnO_4} + MnO_2 \downarrow + 4KOH$$

या इसका कुल आयनी स्वरूप निम्न है:

$$3MnO_4^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows 2MnO_4^- + MnO_2 + 4OH^-$$

इस अभिक्रिया में एक MnO_4^{2-} आयन अन्य दो आयनों को MnO_4^- में उपचयित करके, स्वयं MnO_2 में अपचयित हो जाता है।

परमैंगेनेट में एक मैंगनेट के रूपांतरण की प्रक्रिया उत्क्रमणीय होती है। अतएव, हाइड्रोऑक्साइड आयनों की अतिरिक्त मात्रा की उपस्थिति में एक हरा मैंगनेट विलयन काफी समय तक अपरिवर्तित रह सकता है। हालाँकि, यदि उसमें अम्ल डाल दिया जाये, जो हाइड्रोऑक्साइड आयनों को आबन्धित कर देता है, तो हरा रंग उसी समय किरमिजी रंग में बदल जाएगा।

जब मैंगनेट विलयन के साथ प्रबल उपचायक (जैसे, क्लोरीन) अभिक्रिया करते हैं, तो मैंगनेट विलयन पूर्णतया परमैंगेनेट विलयन में रूपांतरित हो जाता है:

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl$$

पोटैशियम परमैंगेनेट $KMnO_4$ एक सर्वाधिक विस्तृत रूप में पाया जाने वाला परमैंगेनिक अम्ल का लवण है। यह अतिसुन्दर, गहरे बैंगनी, लगभग श्याम प्रिज्म में क्रिस्टलित होता है, जो जल में हल्का-हल्का विलेय है। $KMnO_4$ के विलयन एक गहरे किरमिजी, तथा अधिक सान्द्रण में बैंगनी, रंग के होते हैं जो MnO_4^- आयनों का एक गुण है। सभी मैंगनीज (VII) यौगिकों की भाँति, पोटैशियम परमैंगेनेट एक प्रबल उपचायक है। यह अनेक कार्बनिक पदार्थों को उपचयित कर देता है, लोह (II) लवणों को लोह (III) लवणों में रूपांतरित कर देता है, सल्फ्यूरस अम्ल को सल्फ्यूरिक अम्ल में उपचयित कर देता है, तथा हाइड्रोजन क्लोराइड से क्लोरीन का उत्सर्जन करता है, इत्यादि।

उपापचयन अभिक्रियाओं में प्रवेश होने पर, $KMnO_4$ (MnO_4^- आयन) विभिन्न मात्रा में अपचयित किया जा सकता है। विलयन के pH पर निर्भर करते हुये, अपचयन का उत्पाद Mn^{2+} आयन (अम्लीय विलयन में), MnO_2 (निष्क्रिय या क्षीण क्षारीय विलयन में) या MnO_4^{2-} आयन (प्रबल क्षारीय विलयन में) हो सकता है।

हम इन तीनों स्थितियों को $KMnO_4$ तथा विलेय सल्फाइटों के बीच अभिक्रियाओं द्वारा प्रदर्शित करेंगे। यदि सल्फ्यूरिक अम्ल द्वारा अम्लित $KMnO_4$ के बैंगनी विलयन में पोटैशियम सल्फाइट डाला जाये, तो द्रव लगभग रंगहीन हो जाएगा, क्योंकि मैंगनीज (II) लवण प्राप्त होते हैं जिनका रंग हल्का गुलाबी होता है। अभिक्रिया का समीकरण निम्न है:

$$2KMnO_4 + 5K_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 3H_2O$$

या इसका कुल आयनी स्वरूप निम्न है:

$$2MnO_4^- + 5SO_3^{2-} + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$$

जब पोटैशियम परमैंगेनेट के निष्क्रिय विलयन के साथ पोटैशियम सल्फाइट अभिक्रिया करता है, तो यह विलयन भी अपना रंग खो बैठता है, लेकिन, इसके अतिरिक्त, मैंगनीज डाइड्रोऑक्साइड का एक अवक्षेप प्राप्त होता है, और विलयन की अभिक्रिया क्षारीय हो जाती है:

$$2KMnO_4 + 3K_2SO_3 + H_2O = 2MnO_2 \downarrow + 3K_2SO_4 + 2KOH$$

या इसका कुल आयनी स्वरूप निम्न है:

$$2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + H_2O = 2MnO_2 \downarrow + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$$

बहुत अधिक क्षारीय सान्द्रण तथा अपचायक की थोड़ी-सी मात्रा के साथ मैंगनीज के आयन निम्न समीकरण के अनसार बनते हैं:

$$2MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2OH^- = 2MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$$

एक प्रबल उपचायक होने के नाते, पोटैशियम परमैंगेनेट का उपयोग रासायनिक प्रयोगशालाओं और उत्पादन प्रक्रियाओं में बहुत प्रचलित है, यह एक उत्तम रोगाणु-नाशी है।

जब शुष्क पोटैशियम परमैंगेनेट गर्म किया जाता है, तो यह लगभग 200° सें० पर ही विघटित हो जाता है; यह अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है:

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2 \uparrow$$

इस अभिक्रिया को कभी-कभी प्रयोगशाला में ऑक्सीजन उत्पादन के लिए प्रयुक्त किया जाता है।

परमैंगनेट के क्रमशः स्वतन्त्र परमैंगनेट अम्ल $HMnO_4$ निर्जलीय अवस्था में कभी भी प्राप्त नहीं किया गया है और इसे केवल विलयन में ही देखा गया है। इसके विलयन का सान्द्रण 20 प्रतिशत तक हो सकता है। यह एक अत्यधिक प्रबल अम्ल है जो जलीय विलयन में पूर्णतः आयनित हो जाता है: एक 0.1N विलयन में इसकी प्रभासी आयनन डिग्री 93% है।

मैंगनीज़ (VII) ऑक्साइड या परमैंगनिक ऐनहाइड्राइड Mn_2O_7 को प्राप्त करने के लिए सान्द्रित सल्फ्यूरिक अम्ल और पोटैशियम परमैंगनेट की अभिक्रिया की जाती है:

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 = Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

मैंगनीज़ (VII) ऑक्साइड एक हरा-भूरा तैल के जैसा द्रव है। यह अत्यधिक अस्थायी है: गर्म किए जाने पर दाह्य पदार्थों के सम्पर्क में यह धमाके के साथ मैंगनीज़ डाइऑक्साइड और ऑक्सीजन में विघटित हो जाता है।

118. रीनियम (Rhenium) रीनियम कोई स्वतंत्र खनिज नहीं बनाता है। इसकी नगण्य मात्रा मॉलिब्डेनम अयस्कों में और कुछ दुर्लभ खनिजों में पाई जाती है। भू-पर्पटी में रीनियम की कुल मात्रा 1×10^{-7} % (द्रव्यमान) है।

हालांकि रीनियम की खोज केवल 1925 में ही की गई लेकिन इसकी विद्यमानता की भविष्यवाणी मेन्दलियेव ने 1871 में ही की थी जब उन्होंने इसका नाम द्वि-मैंगेनीज़ रखा था।

स्वतन्त्र अवस्था में रीनियम एक हल्के-भूरे रंग का धातु है। इसका घनत्व 21.0 ग्राम/सें० मी०^3, तथा इसका गलनांक लगभग 3 190° सें० है। यह हाइड्रोक्लोरिक तथा हाइड्रोफ्लुओरिक अम्लों में विलीन नहीं होता है, और नाइट्रिक तथा गर्म सान्द्रित अम्लों में विलीन हो जाता है और पररीनिक अम्ल $HReO_4$ बनाता है।

टंग्स्टन और मॉलिब्डेनम के साथ रीनियम तथा इसके ऐलॉयों का उपयोग वैद्युत लैम्पों और वैधुत निर्वात उपकरणों के उत्पादन में किया जाता है; इनकी दीर्घ अवधि और दृढ़ता टंग्स्टन की तुलना में अधिक होती है। टंग्स्टन और रीनियम के ऐलॉय ताप-वैद्युत युग्मों के निर्माण में प्रयुक्त किए जाते हैं जो शून्य से 2 500° सें० ताप की सीमा में प्रयुक्त हो सकते हैं। टंग्स्टन, मॉलिब्डेनम, टैन्टेलम के साथ रीनियम के ऊष्मा-रोधी और उच्च तापसह ऐलॉयों का उपयोग कुछ जैव-उपकरणों में किया जाता है। रीनियम और इसके यौगिक अमोनिया के उपचयन में, मेथेन के उपचयन में और ऐथिलीन हाइड्रोजनीकरण में उत्प्रेरक के रूप में प्रयुक्त होते हैं।

रीनियम अनेक ऑक्साइड बनाता है जिनमें से सर्वाधिक स्थायी और लाक्षणिक रीनियम (VII) ऑक्साइड या पररीनिक ऐनहाइड्राइड Re_2O_7 (पीत भूरा प्लेट) है। जल के साथ इसकी अभिक्रिया के फ़लस्वरूप एक अम्ल $HReO_4$ का रंगहीन विलयन प्राप्त होता है जिसके लवण पर-रीनेट कहलाते हैं। परमैंगनिक अम्ल और इसके लवणों के विपरीत, इसके उपचयन गुण पररीनिक अम्ल और पररीनेटों के लाक्षणिक नहीं हैं।

अध्याय XII

आवर्त सारणी का आठवाँ ग्रुप

उत्कृष्ट गैस

119. कुछ सामान्य बातें. ग्रुप VIII का मुख्य उपग्रुप निम्न उत्कृष्ट गैसों से बना है: हीलियम, निऑन, आर्गान, क्रिप्टॉन, ज़ीनॉन, रेडॉन। इन तत्वों की विशेषता एक अत्यधिक निम्न रासायनिक क्रिया है जिस कारणवश इनका नाम उत्कृष्ट या अक्रिय गैस रखा गया है। ये अन्य तत्वों या पदार्थों के साथ यौगिक बहुत कठिनाई से बनाते हैं; हीलियम, निऑन, आर्गान के कोई भी रासायनिक यौगिक अभी तक प्राप्त नहीं किये गए हैं। उत्कृष्ट गैसों के परमाणु अणुओं के साथ युग्मित नहीं होते हैं; अन्य शब्दों में, इनके अणु एक परमाणुक होते हैं।

आवर्त सारणी में प्रत्येक आवर्त के अन्त में एक उत्कृष्ट गैस है। हीलियम को छोड़कर, ये सभी अपने संयोजकता इलेक्ट्रॉनी स्तर में आठ इलेक्ट्रॉन रखती हैं और इस प्रकार एक अत्यधिक स्थायी विन्यास बनता हैं। हीलियम का इलेक्ट्रॉनी कोश, जो दो इलेक्ट्रॉनों से बना है, स्थायी है। अतएव, उत्कृष्ट गैसों के परमाणुओं की विशेषता उनकी आयनन ऊर्जा का उच्च मान है, जो नियमित है। इलेक्ट्रॉन के प्रति इनकी सजातीयता की ऊर्जा का मान ऋणात्मक है।

तालिका 16 में उत्कृष्ट गैसों के कुछ निश्चित गुण और वायु में इनकी मात्रा दी गई हैं। तालिका से स्पष्ट है कि उत्कृष्ट गैसों के द्रवणांक तथा हिमांक उनके परमाण्वीय द्रव्यमान संख्या के कम होने के साथ-साथ कम हो जाते हैं: हीलियम का द्रवणांक निम्नतम तथा रेडॉन का द्रवणांक अधिकतम है।

उन्नीसवीं शताब्दी के अन्त तक यह माना जाता था कि वायु केवल ऑक्सीजन और नाइट्रोजन से बनी है लेकिन सन् 1894 में, एक अंग्रेज भौतिकविद् लॉर्ड रेले ने ज्ञात किया कि वायु से प्राप्त नाइट्रोजन का घनत्व 1.2572 ग्रा०/लि० बनाई गई नाइट्रोजन के घनत्व की तुलना में कुछ अधिक है (1.2505 ग्रा०/लि०)। विलियम रैमसे, रसायन शास्त्र के एक प्रोफ़ेसर, ने यह माना कि घनत्व में यह अन्तर वायुमण्डलीय नाइट्रोजन में एक अधिक भारी गैस की विद्यमानता के कारण है। लाल तप्त

उत्कृष्ट गैसों के कुछ गुण तथा वायु में उनकी मात्रा.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
परमाण्वीय अर्धव्यास, ना० मी०	0.122	0.160	0.192	0.198	0.218	
आयनन ऊर्जा $E \longrightarrow E^+$, eV	24.59	21.56	15.76	14.00	12.13	10.75
मानक अवस्थाओं में घनत्व, g/l	0.18	1.90	1.78	3.71	5.85	9.73
मानक वायुमंडलीय दाब पर द्रवणांक, °सें०	–268.9	–246.0	–185.9	–153.2	–108.1	–61.9
हिमाँक, °सें०	–271.4*	–248.6	–189.3	–157.4	–111.85	–71
वायु में मात्रा, % (आयतन)	0.0005	0.0016	0.03	लगभग 10^{-4}	लगभग 10^{-5}	लगभग 10^{-12}

* 3.0 MPa दाब पर

मैग्नीशियम के साथ नाइट्रोजन को आबन्धित करके (रैमसे), या वैद्युत विसर्जन द्वारा इसे ऑक्सीजन के साथ युग्मित करके (रेले), दोनों वैज्ञानिकों ने वायुमण्डलीय नाइट्रोजन से रासायनिक रूप से अक्रिय गैस की थोड़ी सी मात्रा पृथक की। इसप्रकार उस समय अज्ञात आॅर्गान नामक तत्व की खोज हुई। आॅर्गान के पश्चात् वायु में नगण्य मात्रा में विद्यमान हीलियम, निआॅन, क्रिप्टॉन तथा ज़ीनॉन वायु से पृथक किए गए। इस उपग्रुप का अन्तिम तत्व – रेडॉन – रेडियोऐक्टिव रूपान्तरणों के अध्ययन के समय ज्ञात किया गया।

आॅर्गान की खोज से ग्यारह वर्ष पूर्व अर्थात् 1888 में रूसी वैज्ञानिक निकोलाई मोरोज़ोव (1854–1946) ने उत्कृष्ट गैसों की विद्यमानता के बारे में भविष्यवाणी की। मोरोज़ोव ने आवर्त सारणी में उत्कृष्ट गैसों के स्थान को सही प्रकार निर्धारित किया, परमाणुओं की संरचना के बारे में विचार प्रस्तुत किए, और तत्वों के संश्लेषण की संभावना तथा अन्तरापरमाण्वीय ऊर्जा के उपयोग के सम्भावना के बारे में धारणाएं

प्रस्तुत की। उनकी अद्वितीय भविष्यवाणी से लोग तभी अवगत हुए जब उनकी पुस्तक 1907 में छपी जिसका नाम था "द्रव्य की संरचना का आवर्त-विन्यास"।

1926 में मोरोज़ोव सोवियत संघ की विज्ञान अकादेमी के सम्मानित सदस्य चुने गए।

बहुत अधिक समय तक यह माना जाता था कि उत्कृष्ट गैसों के परमाणु अन्य तत्वों के परमाणुओं के साथ रासायनिक आबन्ध बनाने में असमर्थ हैं। उत्कृष्ट गैसों के केवल अपेक्षाकृत अस्थायी आण्विक यौगिक, जैसे हाइड्रेट $Ar \cdot 6H_2O$, $Kr \cdot 6H_2O$ और $Xe \cdot 6H_2O$ ज्ञात थे जो हीमिकृत, अति शीतित जल के साथ संपीडित उत्कृष्ट गैसों के अभिक्रिया के फ़लस्वरूप बनते हैं। ये हाइड्रेट अन्तर्वेश या जालकित यौगिकों में गिने जाते हैं। (देखिए भाग 1, विभाग 72) ; वैसे यौगिकों के निर्माण में कोई संयोजकता आबन्ध नहीं होता है। हिम के क्रिस्टलीय संरचना में अनेक रिक्तिओं की विद्यमानता से जल के साथ जालकित यौगिकों का निर्माण आसान हो जाता है (देखिए भाग 1 विभाग 70)

गत दशक में हालांकि यह देखा गया है कि क्रिप्टॉन, जीनान और रेडॉन तत्त्वों, सर्वप्रथम क्लोरीन, के साथ युग्मित हो सकती हैं। उदाहरणतः, फ्लुओरीन के साथ उत्कृष्ट गैसों की प्रत्यक्ष अभिक्रिया के फ़लस्वरूप (गर्म करके या वैद्युत विसर्जन द्वारा) फ्लुओराइड KrF_2, XeF_2, KrF_4, XeF_4, और RnF_4 प्राप्त होते हैं। ये सभी क्रिस्टल हैं जो सामान्य अवस्थाओं में स्थायी रहते हैं। उपचयन +6 अवस्था में ज़ीनॉन के अवकलज भी प्राप्त हो चुके हैं: हेक्साफ्लुओराइड XeF_6, ट्राइऑक्साइड XeO_3 तथा हाइड्रोक्साइड $Xe(OH)_6$। अन्तिम दो यौगिक अम्लीय गुण प्रदर्शित करते हैं; जैसे क्षारों के साथ अभिक्रिया करके ये ज़ीनॉनिक अम्ल के लवण बनाते हैं जिसकी अभिक्रिया निम्न प्रकार है $XeO_3 + Ba(OH)_2 = BaXeO_4 + H_2O$

ज़ीनॉन (VI) के अवकलज एक प्रबल उपचायक हैं। जब ये और अधिक प्रबल उपचायकों के साथ अभिक्रिया करते हैं तो ऐसे यौगिक प्राप्त होते हैं जिनमें ज़ीनॉन की अपचयन संख्या +8 होती है। इस प्रकार के ज्ञात यौगिकों में ऑक्टाफ्लुओराइड XeF_8 टेट्राऑक्साइड XeO_4 और हैक्साफ्लुओराइड $XeOF_6$ भी सम्मिलित हैं।

उत्कृष्ट गैसों के प्रथम सदस्यों की तुलना में क्रिप्टॉन, जीनॉन और रेडॉन के उच्च रासायनिक सक्रियता का कारण इनके परमाणुओं का अपेक्षाकृत निम्न आयनन विभव है (देखिए तालिका 16) क्रिप्टॉन, ज़िनॉन और रेडॉन के लिए ये मान कुछ अन्य तत्वों कें आयनन विभवों के समीप हैं (जैसे नाइट्रोजन परमाणु का आयनन विभव 14.53 वोल्ट तथा क्लोरीन परमाणु का आयनन विभव 12.97 वोल्ट है)।

आर्गान, निऑन तथा हीलियम का सर्वाधिक व्यवहारिक महत्व है।

120. हीलियम (Helium). हीलियम की खोज की कहानी विज्ञान की शक्ति का एक प्रतिभाशाली उदाहरण है। इसकी खोज 1868 दो खगोल वैज्ञानिकों ने की थी। पियेर जैनसन (फ्रान्स) तथा जोसेफ़ लॉकयर (ग्रेट ब्रिटेन) – जब ये सूर्य के

स्पैक्ट्रम का अध्ययन कर रहे थे, इन स्पैक्ट्रमों में एक तीव्र पीले रंग की रेखा प्रकट हुई जो पहले कभी भी इन तत्वों के स्पैक्ट्रमों में नहीं थी। इस रेखा से यह अर्थ निकाला गया कि सूर्य पर एक ऐसा नया तत्व विद्यमान है जो पृथ्वी पर नहीं है। इसका नाम हीलियम रखा गया क्योंकि ग्रीक भाषा में हीलिग्रोस (helios) का अर्थ सूर्य है। लगभग तीस वर्ष बाद रैमसे ने खनिज क्लीवाइट को गर्म करते समय ऐसी गैस प्राप्त की जिसका स्पैक्ट्रम हीलियम के स्पैक्ट्रम के समान था। अतएव हीलियन की खोज सूर्य पर पहले हुई और पृथ्वी पर बाद में।

हाइड्रोजन के बाद हीलियम सर्वाधिक हल्की गैस है। इसका द्रव्यमान वायु के द्रव्यमान के सातवें भाग से भी कम है।

काफ़ी समय तक हीलियम ऐसी एकमात्र गैस बनी रही जिसका द्रवण नहीं किया जा सकता था। 1908 में इसे एक द्रव में रूपान्तरण किया गया जिसका क्वथनांक $-268.9°$ सें० था। द्रवित हीलियम के वाष्पण पर, एक ऐसा तापमान प्राप्त हुआ जो परम शून्य से केल्विन के कुछ दसवें भागों से ही अधिक था। 1926 में सर्वप्रथम हीलियम का पिन्डन किया गया। ठोस हीलियम एक पारदर्शी पदार्थ है जिसका गलनांक $-271.4°$ सें० है जो 3.0 MPa दाब पर होता है।

हीलियम न केवल वायुमण्डल में बल्कि पृथ्वी पर भी मिलती है। इसकी काफ़ी अधिक मात्रा अन्य प्राकृतिक गैसों के साथ भूमि की गहराईयों से कुछ स्थानों पर प्राप्त की जाती है। अनेक खनिज स्रोतों के जल से भी हीलियम उत्सर्जित होती है। हालांकि वायु में हीलियम की मात्रा अधिक नहीं होती है, ब्रह्मांड में प्रचुर मात्रा के आधार पर इसका द्वितीय स्थान है हाइड्रोजन के बाद। स्पैक्ट्रमी विश्लेषण से स्पष्ट है कि यह सभी तारों में विद्यमान है। ब्रह्मांड में इसकी उपस्थिति, इसकी प्रचुर मात्रा का कारण हीलियम में हाइड्रोजन के रूपान्तरणों की नाभिकीय अभिक्रियाएँ हैं (देखिए विभाग 1)।

हीलियम का उत्पादन कुछ निश्चित प्राकृतिक गैसों से भी किया जाता है जिन में यह रेडियोऐक्टिव तत्वों के क्षय के उत्पादों के रूप में उपस्थित होती है। इसका उपयोग धातुओं के गैस वेल्डन में अक्रिय माध्यम बनने में, और परमाण्वीय इंजीनीयरी में, जहाँ इसकी रासायनिक अक्रियता और न्यूट्रॉन आकृष्ट करने की निम्न योग्यता का लाभ उठाया जाता है, किया जाता है। हीलियम का विस्तृत उपयोग भौतिकीय प्रयोगशालाओं में शीतलक के रूप में तथा निम्न ताप भौतिकी में कार्य करते समय किया जाता है। 1 से 80 K तापमान के लिए तापमापियों में तापमापी पदार्थ के रूप में भी इसे उपयोग किया जाता है। हीलियम का समस्थनिक ^{3}He एकमात्र पदार्थ है जो 1 K तापमान से निम्न तापमान मापने के लिए उपयुक्त है।

121. निग्रॉन, आर्गान. ये गैसें तथा क्रिप्टॉन और जीनॉन, वायु से, अत्यधिक शीतन करने के बाद पृथक की जाती है। इस प्रकार आर्गान की मात्रा बहुत अधिक

होती है क्योंकि वायु में इसकी मात्रा अपेक्षाकृत अधिक है, तथा अन्य गैसें कम मात्रा में प्राप्त होती हैं। निऑन तथा आर्गान के अन्य उपयोग हैं। इन दोनों गैसों को प्रदीप्ती लैम्पों तथा गैसविसर्जन लैम्पों में प्रयुक्त किया जाता है। निऑन लैम्प लाल दीप्ति देते हैं, तथा आर्गान लैम्प एक तीव्र नीली दीप्ति देते हैं। आर्गान, चूंकि यह सर्वाधिक पाई जाने वाली उत्कृष्ट गैस है, धात्विकी और रासायनिक प्रक्रियाओं में भी प्रयुक्त की जाती है, जहाँ अक्रिय माध्यम की आवश्यकता होती है, विशेषकर ऐलुमीनियम–मैग्नीशियम ऐलॉयों के आर्गान आर्क वेल्डन में।

माध्यमिक उपग्रुप

ग्रुप VIII का माध्यमिक उपग्रुप d तत्वों के तीन त्रि-संयोजकों से है। इनमें से प्रथम लौह, कोबाल्ट तथा निकैल तत्वों से बनता है, द्वितीय–रूथीनियम रोडियम और पैलेडियम से बना है, और तीसरा–ऑस्मियम, इरीडियम तथा प्लैटिनम से बना है।

इस उपग्रुप के अधिकांश तत्व परमाणु के संयोजकता स्तर में दो इलेक्ट्रॉन रखते हैं, यह सभी धातु हैं। संयोजकता इलेक्ट्रॉनों के अतिरिक्त पूर्व स्थित अपूर्ण स्तरों में इलेक्ट्रॉन रासायनिक आबन्धों के निर्माण में भी भाग लेते हैं। इन तत्वों की उपचयन अवस्थाएं 2,3 और 4 हैं। अधिक उच्चतर उपचयन अवस्थाएं बहुत ही विरल हैं।

ग्रुप VIII तत्व के भौतिक और रासायनिक गुणों की तुलना से स्पष्ट है कि लौह, कोबाल्ट और निकैल, जो प्रथम बड़े आवर्त में स्थित हैं, एक दूसरे के साथ काफ़ी समानता रखते हैं, और इसके साथ-साथ अन्य दो त्रि-संयोजकों के तत्वों से काफ़ी भिन्न हैं। यही कारण है कि ये प्रायः लौह परिवार के रूप में पृथक कर दिए गए हैं। इस ग्रुप के शेष छः तत्वों का सामान्य नाम प्लैटिनम धातु हैं।

लौह परिवार

तालिका 17 में लौह परिवार के कुछ नियत गुण दिये गए हैं।

122. लौह (Ferrum). **प्राप्ति.** भूमि पर सर्वाधिक मात्रा में पाये जाने वाले धातुओं में ऐलुमीनियम के पश्चात् लौह का स्थान है जो भू-पर्पटी का 4% (द्रव्य-मान) भाग बनाता है। यह अनेक यौगिकों के रूप में मिलता है: ऑक्साइड, सल्फ़ाइड, सिलीकेट। स्वतन्त्र अवस्था में यह केवल उल्का-पिंडों में ही मिलता है।

लौह की सर्वाधिक महत्वपूर्ण अयस्क है: मैग्नेटाइड Fe_3O_4, लाल लौह अयस्क या हिमेटाइट Fe_2O_3, भूरी लौह अयस्क या लिमोनाइट $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ और पटलित लौह अयस्क या सिडेराइट $FeCO_3$। लौह पायराइट या पायराइट FeS_2 बहुत अधिक मात्रा में पायी जाती है इसे धात्विकी में बहुत कम उपयोग किया जाता है क्योंकि इसमें सल्फ़र भी मात्रा बहुत अधिक होने पर लौह की कोटि बहुत निम्न

तालिका 17

लोह, कोबाल्ट, तथा निकैल के कुछ गुण

	Fe	Co	Ni
परमाण्वीय अर्धव्यास, ना० मी०	0.126	0.125	0.124
आयनन ऊर्जा			
$E \longrightarrow E^{+}$, eV	7.89	7.87	7.63
$E^{+} \longrightarrow E^{2+}$, eV	16.2	17.1	18.15
$E^{2+} \longrightarrow E^{3+}$, eV	30.6	33.5	35.16
E^{2+} आयनन का अर्धव्यास, ना० मी०	0.080	0.078	0.074
E^{3+} आयनन का अर्धव्यास, ना० मी०	0.067	0.064	
25° सें० पर धातु के कणीकरण की मानक ऐन्थैल्पी, KI प्रति मोल परमाणु	417.0	428.4	428.8
घनत्व, ग्रा०/सें० मी०^3	7.87	8.84	8.91
गलनांक, °सें०	1539	1492	1455
क्वथनांक, °सें०	2870	3100	2900
$E^{2+} + 2e^{-} = E$, V प्रक्रिया का मानक इलैक्ट्रोडी विभव	– 0.440	– 0.277	– 0.250

हो जाती है। लेकिन फ़िर भी पायराइट का एक महत्वपूर्ण उपयोग है। यह सल्फ्यूरिक अम्ल के उत्पादन में मूल–पदार्थ के रूप में प्रयुक्त होता है (देखिए विभाग 17)।

सोवियत संघ में, लौह-अयस्कों के भंडार यूराल पर्वत माला, जहाँ सम्पूर्ण पर्वत (उदाहरणतः मग्नीतनाया कचकानार और विसोकाया) उच्चकोटि के मैग्नेटाइट से बने हैं। इतने ही प्रचुर भंडार क्रिवोइ रोग और केर्च प्रायःद्वीप में भी हैं। प्रथम भंडार में लाल लौह अयस्क और अन्तिम भंडार में भूरी अयस्क मिलती है।

लौह के विशाल भंडार कुर्स्क के पास, कोला प्रायद्वीप में, पश्चिमी तथा पूर्वी सायबेरिया में, और सुदूर पूर्व में भी पाए गये हैं। सोवियत संघ में लौह अयस्क की कुल मात्रा विश्व के भंडारों की मात्रा के आधे से अधिक है।

123. इंजीनियरी में लौह तथा इसके ऐलॉय. सोवियत संघ में धात्विकी का विकास.

प्राप्त किए जाने वाले धावुओं में सर्वाधिक महत्वपूर्ण धातु लौह है। वर्तमान इंजीनियरी लौह तथा इसके ऐलायों के साथ सम्बन्धित है। लौह की अत्यन्त महत्वपूर्ण

भूमिका इस तथ्य से स्पष्ट है कि लौह का उत्पादन प्राप्त किए जाने वाले सभी धातुओं की मात्रा से पन्द्रह गुना अधिक है।

उन्नीसवीं शताब्दी के अन्त तक लौह के केवल वही ऐलॉय ज्ञात थे जो कार्बन से बनते थे—अनेक प्रकार के लौह तथा इस्पात। बाद में, नए लौह आधारित ऐलॉयों का निर्माण किया गया जिनमें क्रोमियम, निकैल तथा अन्य तत्त्व उपस्थित थे। वर्तमान समय में लौह के ऐलॉय कार्बन इस्पातों, विशेष गुण वाले इस्पातों में विभाजित किये जाते हैं (देखिए विभाग 127)।

इंजीनियरी में लौह ऐलॉय (इस्पात भी) प्रायः फैरस धातु कहलाते हैं तथा इनका उत्पादन फैरस धात्विकी में किया जाता है।

लौह का उत्पादन विशेषतः तीव्रता से गत शताब्दी में हुआ। उन्नीसवीं शताब्दी के प्रारम्भ में लौह का विश्व में कुल उत्पादन 8 लाख टन प्रतिवर्ष था, और शताब्दी के अत्र में यह मान्ता 6.6 करोड़ टन प्रतिवर्ष हो गई। 1962 में पूंजीवादी देशों में 17.6 करोड़ टन लौह तथा फैरो ऐलॉय और 24.5 करोड़ टन इस्पात बनाया गया। फैरस धातुओं के उत्पादन में ज़ारीय रूस पूंजीवादी देशों से बहुत पीछे था। 1913 में लौह का उत्पादन 42 लाख टन और इस्पात का उत्पादन भी 42 लाख टन था। प्रथम विश्वयुद्ध के पश्चात् लौह का उत्पादन एकदम नीचे गिर गया, और 1920 में इसकी मात्रा 1913 में उत्पादित मात्रा का 2.7% रह गई। एकदम कठिन अवस्थाओं में लौह का उत्पादन का पुनःस्थापन करने के लिए विशाल प्रयत्नों और लम्बे समय की आवश्यकता थी : केवल 1929 में अत्पादित इस्पात की मात्रा 1913 के स्तर पर पहुँची।

प्रथम पाँच वर्षीय योजना के समय सोवियत धात्विकी का तीव्र विकास हुआ। सोवियत संघ के दक्षिणी युरोपीय भाग में धात्विकी उद्योग पुनःस्थापित किये गये, और एक नया कोयला तथा धात्विकी आधार देश के पूर्वी क्षेत्रों में स्थापित किया गया। मैग्नीतोगोर्स्क तथा कुज़नेत्स्क में विशाल लोहे एवं इस्पात कारखाने बनाये गये, प्रथम पाँच वर्षीय योजना के अंत तक ही लोहे का उत्पादन 1913 के उत्पादन स्तर से 147% अधिक हो गया था। 1929 में क्रांतिपूर्व लौह उत्पादन स्तर तक पहुँचने के पश्चात्, सोवियत लौह एवं इस्पात मज़दूरों ने अगले आठ वर्षों में लौह का उत्पादन 3.5 गुना अधिक बढ़ा दिया। इस प्रकार के विकास के लिए अमरीकी लौह व इस्पात उद्योग को 20 वर्ष, तथा जर्मन लौह व इस्पात उद्योग को 23 वर्ष लगे।

गत वर्षों में सोवियत धात्विकी का विकास निम्न आँकड़ों द्वारा स्पष्ट होता है :

वर्ष	1949	1959	1969	1977
उत्पादन, (करोड़ टन) :				
लौह	1.64	4.30	8.16	10.7
इस्पात	2.33	6.00	11.0	14.7

विकास की इस गति का कारण प्रथमतः, नये कारखानों का निर्माण था, तथा द्वितीयतः, लौह धात्विकी में प्राकृतिक गैस और ऑक्सीजन के निरंतर बढ़ते हुए उपयोग के फलस्वरूप उत्पादन में तीव्र वृद्धि का होना था।

धात्विकी का अयस्क आधार गत वर्षों में विकसित हुआ है—कज़ाखस्तान साइबेरिया और कुर्स्क चुम्बकीय असंगति के क्षेत्रों में नए लौह अयस्क भंडार विकसित गए हैं। लौह अयस्क का उत्पादन 1977 में 24 करोड़ टन तक पहुँच गया किये था।

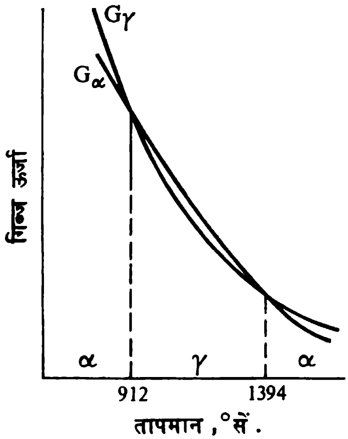
124. लौह के भौतिकीय गुण. लौह—कार्बन विन्यास का प्रावस्था आरेख। उन्नीसवीं शताब्दी के चौथे दशक में रूसी इंजीनियर प० अनोसोव ने सर्वप्रथम सूक्ष्मदर्शी की मदद से इस्पात की संरचना और फोर्जन तथा ऊष्मा उपचार के पश्चात् इसमें होने वाले परिवर्तनों का अध्ययन किया। उन्नीसवीं शताब्दी के सातवें दशक में इसी प्रकार का कार्य अन्य देशों में किया गया।

सन् 1868 में द० चिरनोव ने सर्वप्रथम यह इंगित किया कि ऐसे निश्चित तापमान ("क्रान्तिक बिन्दु") होते हैं जो इस्पात में कार्बन की मात्रा पर निर्भर करते हैं और इस्पात के एक सूक्ष्म संरचना से दूसरे सूक्ष्म संरचना में रूपान्तरणों को व्यक्त करते हैं। यह Fe—C प्रावस्था के अध्ययन का आधार बनाते हैं और 1868 वही वर्ष था जब भौतिकीय धात्विकी, वह विज्ञान जो धातुओं एवं ऐलॉयों की संरचना और गुणों का अध्ययन करता है, का जन्म हुआ। फ़ान्सिसी शोधकर्ता एफ़० ओसमन्ड ने पायरोमीटर की मदद से, जिसकी खोज ले० शताल्ये ने हाल ही में की थी, को प्रयुक्त करके क्रान्तिक बिन्दुओं का मान परिशुद्धता से प्राप्त किया। उन बिन्दुओं से होने वाले संक्रमण के समय सूक्ष्म-संरचनात्मक परिवर्तनों का वर्णन करके उसने लौह-कार्बन ऐलॉयों की सर्वाधिक महत्वपूर्ण संरचनाओं का नाम रखा; ये नाम आज भी प्रयुक्त किए जाते हैं। उस समय से अनेक देशों में वैज्ञानिकों ने लौह-कार्बन Fe—C विन्यास के प्रावस्था आरेखों के अध्ययन पर बहुत अधिक शोध कार्य किए। ऐसे शोधकार्य आज भी किए जाते हैं। अधिक परिशुद्ध पदार्थों और आधुनिक विधियों का प्रयोग करके इन शोध कार्यों का ध्येय प्रावस्था आरेख में रेखाओं के स्थान को अधिक सही प्रकार से निर्धारित करना है।

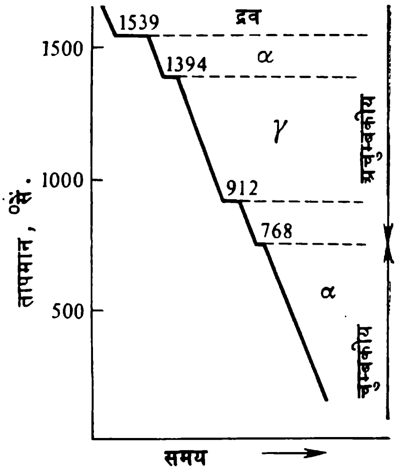
लौह का गलनांक $1539 \pm 5°$ सें० है। लौह दो क्रिस्टलीय रूपान्तरण बनाता है: α—लौह तथा γ—लौह। प्रथम की अन्तः केन्द्रिक-घन-जालिका होती है तथा दूसरे की फ़लक-केन्द्रिक घन जालिका होती है। α—लौह तापीय गतिज रूप से दो तापमान अन्तरालों में स्थायी रहता है। 912° सें नीचे और 1394° सें० तक। 912° और 1394° सें० के बीच γ—लौह स्थायी रहता है। α— तथा γ—लौह की स्थायित्व के तापमान अन्तराल दो रूपान्तरणों की गिब्ज ऊर्जा के परिवर्तनों की प्रकृति पर आधारित होते हैं। तापमान में परिवर्तन होता है (देखिए चित्र 62)।

912° से नीचे और 1 394° से ऊपर तापमान पर α – लौह की गिब्ज ऊर्जा γ – लौह की तुलना में कम होती है, जबकि 912° – से 1 394° के बीच यह उससे अधिक होती है।

लौह के प्रावस्था संक्रमणों के तापमान शीतल – वक्र पर चरणों के रूप में – क्षैतिज भागों में स्पष्टता से देखे जा सकते हैं (देखिए चित्र 63)। चित्र से स्पष्ट है कि ऊपर बताए गए बिन्दुओं के क्रमशः चरणों के शीतन वक्र में 768° सें० पर एक और चरण है।



चित्र 62. α-लोह् (G_α) तथा γ-लोह (G_γ) की गिब्ज ऊर्जा की तापीय निर्भरता।



चित्र 63. लोह् का शीतन वक्र।

यह तापमान जालिका के रूपान्तरण के साथ सम्बन्धित नहीं है, अपितु α – लौह के चुम्बकीय गुणों में परिवर्तन के साथ सम्बन्धित है। 768° सें० से ऊपर लौह अचुम्बकीय हो जाता है, जबकि इस ताप से नीचे यह चुम्बकीय रहता है। अचुम्बकीय ऐल्फ़ा लौह-कभी कभी β – लौह भी कहलाता है और α – लौह के रूपान्तरण जो 1 392° सें० से गलनांक तक स्थायी रहते हैं δ — लौह कहलाता है।

लौह एक रजत जैसा सुघट्य धातु है। इसका आसानी से भर्जन, लोटन तथा अनेक प्रकार के यांत्रिकीय प्रक्रियाएं की जा सकती हैं। लौह के यांत्रिकीय गुण इसकी शुद्वता पर निर्भर करते हैं – यहाँ तक की अन्य तत्वों की नगण्य मात्राएं भी इन पर प्रभाव डालती हैं।

ठोस लौह में अनेक तत्व विलीन हो सकते हैं। विशेष रूप से, लौह में कार्बन विलीन हो जाता है। इसकी विलेयता काफ़ी अधिक सीमा तक इसके क्रिस्टलीय रूपान्तरणों तथा तापमान पर निर्भर करती है। कार्बन बहुत ही नगण्य रूप में $\alpha-$लौह में विलीन होता है तथा $\gamma-$लौह में यह काफ़ी अच्छी प्रकार विलीन हो जाता है। शुद्ध $\gamma-$लौह की तुलना में $\gamma-$लौह में कार्बन का विलयन तापीय गतिज रूप से काफ़ी विस्तृत तापमान अन्तरालों में स्थायी रहता है। $\alpha-$लौह में कार्बन का ठोस विलयन फ़ैराइट कहलाता है, और $\gamma-$लौह में ऑस्टेनाइट कहलाता है।

रासायनिक यौगिक लौह-कार्बाइड या सिमेन्टाइट Fe_3C लौह में कार्बन की 6.7% मात्रा (द्रव्यमान) के क्रमशः है। इस पदार्थ की एक मिश्रित क्रिस्टलीय संरचना होती है तथा इसकी विशेषता उच्च कठोरता (हीरक के समान) और भंगुरता है। सीमेन्टाइट लगभग 1600° से० तापमान पर गलित हो जाता है।

फ़ेराइट और ऑस्टनाइट के यान्त्रिकीय गुण उन में कार्बन की मात्रा पर निर्भर करते हैं। हालांकि सभी कार्बन सान्द्रणों में फ़ैराइट और ऑस्टिनाइट इतने कठोर नहीं होते जितने कि सीमेन्टाइट, तथा इसकी तुलना में अधिक सुघट्य होते हैं।

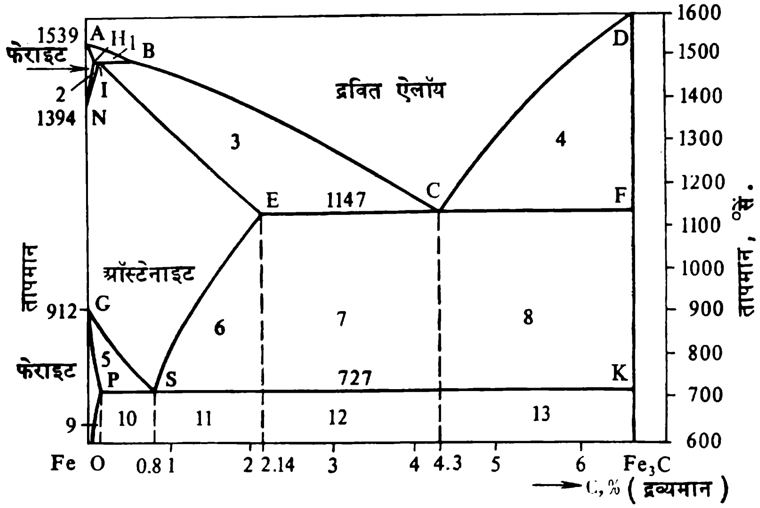
लौह-कार्बन ऐलॉयों की संरचना के बारे में विचार व्यक्त करने वाला लौह-कार्बन विन्यास का प्रावस्था आरेख बहुत महत्व रखता है। इसकी मदद से यह समझा जा सकता है कि इस्पात और लौह के गुण किस प्रकार उनमें विद्यमान कार्बन की मात्रा व ऊष्मा उपचार पर निर्भर करते हैं। नियत पूर्व निर्धारित गुणों वाले लौह-कार्बन ऐलॉयों की श्रृंखला का यही आधार है। चित्र 64 में Fe—C विन्यास के प्रावस्था आरेख का एक भाग दिखाया गया है जो कार्बन के सान्द्रण 0 से 6.67% तक के क्रमशः है। यह सान्द्रण वही है जो शुद्ध लौह से कार्बाइड Fe_3C होता है। आरेख का यह सर्वाधिक महत्वपूर्ण भाग है क्योंकि 5% से अधिक कार्बन वाला लौह ऐलॉय बहुत अधिक व्यवहारिक महत्व रखता है।

अध्याय 6 में देखे गए धातु विन्यासों के मुख्य प्रकार के प्रावस्था आरेखों की तुलना में Fe—C विन्यास का प्रावस्था आरेख कहीं अधिक जटिल है। लेकिन इसके सभी बिन्दु, वक्र, तथा क्षेत्र विभाग 81 में वर्णित आरेख के समान हैं। इसके गुण ऊपर बताई गई अवस्थाओं पर निर्भर करते हैं: क्रिस्टलीय लौह के दो रूपान्तरणों की विद्यमानता, इन दोनों रूपान्तरणों की कार्बन के साथ ठोस विलयन बनाने की योग्यता तथा सीमेन्टाइट बनाने के लिए कार्बन के साथ रासायनिक यौगिक में प्रवेश करने की लौह की योग्यता।

आरेख का वाम उर्ध्वाधर अक्ष शुद्ध लौह के सदृश है तथा दक्षिण अक्ष Fe_3C (सीमेन्टाइट) के सदृश हैं। बिन्दु A तथा D लौह एवं कार्बाइड के गलनांक सूचित करते हैं तथा बिन्दु G और N $-\alpha$-लौह का γ-लौह में संक्रमण का तापमान एवम् विलोमतः सूचित करते हैं।

रेखा ABCD एक वक्र है जो द्रवित ऐलॉयों के क्रिस्टलीकरण के आरम्भ का तापमान सूचित करती हैं। तथा रेखा AHIECF एक वक्र है जो ठोस ऐलॉयों के गलनांक के आरम्भ का तापमान सूचित करती है। जालिका वक्र से नीचे सभी रेखाएं ठोस प्रावस्थाओं के बीच संतुलन के सदृश हैं।

ABCD रेखा से ऊपर का क्षेत्र द्रवित ऐलॉय के सदृश है। वाम ऊर्ध्वाधर अक्ष के संलग्नी क्षेत्र लौह में कार्बन के ठोस विलयनों के सदृश हैं: रेखा AHN उच्च ताप पर α–लौह में कार्बन के ठोस विलयन के क्षेत्र को सीमित करती है (उच्च ताप फ़ैराइट का क्षेत्र, रेखा NIESG γ–लौह कार्बन के ठोस विलयन क्षेत्त की सीमा



चित्र 64. लोह-कार्बन विन्यास का प्रावस्था आरेख।

बनाती है (ऑस्टेनाइट GPO α–लौह में निम्न ताप पर कार्बन के ठोस विलयन के क्षेत्र की सीमा बाँधती है (निम्न ताप फ़ैराइट का क्षेत्र)। सजातीय विन्यास क्षेत्रों के सदृश हैं: प्रत्येक प्रावस्थाओं में द्रव तथा ठोस दोनों की संरचनाएं सजातीय हैं।

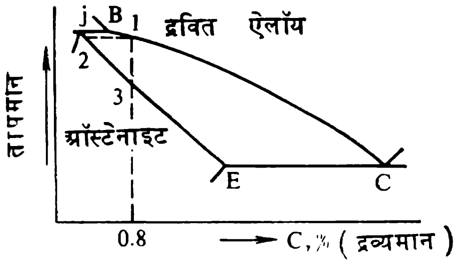
विषम जातोय विन्यास–दो प्रावस्थाओं के क्रिस्टली का मिश्रण या क्रिस्टल और एक द्रव के मिश्रण–आरेख के शेष क्षेत्रों के सदृश हैं।

अनेक सान्द्रणों वाले द्रवों के धीरे-धीरे होने वाले शीतन के फ़लस्वरूप घटने वाले कुछ महत्वपूर्ण रूपान्तरणों को देखें। इसकी मदद से हम यह देख पाएंगे कि कौनसे ऐलॉय आरेख के विषमजातीय क्षेत्रों के सदृश हैं।

मान लें कि हमारे पास एक द्रव है जिसमें कार्बन की मात्ना 0.8% है। इसका क्रिस्टलीकरण बिन्दु 1 (चित्र 65) पर आरम्भ होता है। जब द्रव इस बिन्दु के क्रमशः तापमान तक शीतित किया जाता है, तो ऑस्टेनाइट के क्रिस्टल पृथक हो

जाएंगे ; इनका संयोजन बिन्दु 2 के सदृश है। गालक में कार्बन की मात्रा अधिक हो जायेगी, तथा इसका संयोजन BC रेखा के साथ-साथ परिवर्तित होगा। क्रिस्टलीकरण के समय क्रिस्टलों का संयोजन वक्र IE के साथ परिवर्तित होता है। जब क्रिस्टलों का संयोजन बिन्दु 3 तक पहुँचता है, तो क्रिस्टलन बन्द हो जाता है। जैसा कि ठोस विलयन के निर्माण में हमेशा होता है, ठोस प्रावस्था में एक ही समय में विसरण प्रक्रिया स्थान लेता है, जिसके फ़लस्वरूप धीरे-धीरे शीतन किए जाने वाले सभी क्रिस्टलों का संयोजन एक समान हो जाता है।

इसके आगे, ऑस्टेनाइट का शीतन बिना किसी रूपान्तरण के बिन्दु 8 पर है (देखिए चित्र 64)। इस बिन्दु (727° सें० का तापमान) से स्पष्ट है कि ऑस्टेनाइट की स्थायी विद्यमानता का यह निम्नतम तापमान है। 727° सें० पर इसका गलनक्रान्तिक सम



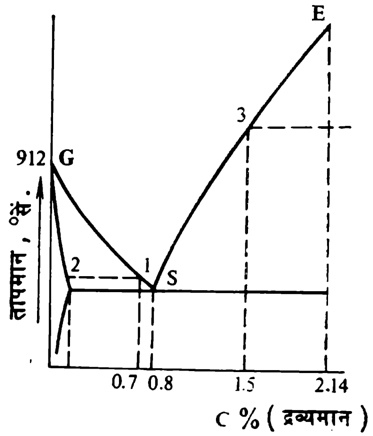
चित्र 65. लोह-कार्बन विन्यास के प्रावस्था आरेख का एक भाग।

वियोजन स्थान लेता है। प्राप्त होने वाला गलन क्रान्तिक सम फ़ैराइट और सीमेन्टाइट की एकान्तर छोटी प्लेटों से लगा होता है। इसका एक अंश सूक्ष्मदर्शी के नीचे रखकर देखने से यह मुक्ता-सीप की भांति होता है। यही कारण है कि ऐसी संरचना–फ़ैराइट और सीमेन्टाइट का गलन क्रांतिक सम्मिक्षण पर्लाइट कहलाता है।

यदि मूल द्रव में 0.8% कार्बन के स्थान पर कार्बन की मात्रा कम होती है, उदाहरणत: 0.7%, तो प्राप्त होने वाला ऑस्टेनाइट क्रिस्टलित होने पर 727° सें० के स्थान पर अधिक उच्च ताप पर वियोजन आरम्भ करेगा (चित्र 66 में बिन्दु 1)। रूपान्तरण का आरम्भ फ़ैराइट क्रिस्टलों के पृथक्करण से होता है (चित्र 66 में बिन्दु 2) जिसकी कार्बन–मात्रा बहुत कम होती है। अतएव शेष ऑस्टेनाइट में कार्बन की मात्रा अधिक होती है और अतिरिक्त शीतन किए जाने पर इसका संयोजन वक्र GS के साथ-साथ परिवर्तित होता है। जब बिन्दु S पर पहुँच जाता है, तो स्थिर ताप पर गलन क्रान्तिक रूपान्तरण समस्थान लेता है, और इसके पूर्ण होने तक इस्पात फ़ैराइट और पर्लाइट से बना होता है। इन बातों से यह निष्कर्ष निकलता है

कि एक द्रवित ऐलॉय का ग्रॉस्टेनाइट क्रिस्टलों के साथ मिश्रण ग्रारेख में क्षेत्र 3 के सदृश है (देखिए चित्र 64) फ़ैराइट ग्रौर ग्रास्टेनाइट क्रिस्टलों का मिश्रण क्षेत्र 5 के सदृश हैं ग्रौर फ़ैराइट क्रिस्टलों के साथ परलाइट का मिश्रण क्षेत्र 10 के सदृश है।

यदि मूल द्रव में कार्बन की मात्रा 0.8% से ग्रधिक होती है (लेकिन 2.14% से कम होती है), उदाहरणत: 1.5%, तो ग्रॉस्टेनाइट का वियोजन सीमेन्टइट के पृथक्करण होने के साथ स्थान लेता है। (चित्र 66 में बिन्दु 3) Fe_3C – एक प्रावस्था जिसमें कार्बन की विपुल मात्रा है – एक पृथक्करण के कारण शेष ग्रॉस्टेनाइट में लौह की मात्रा ग्रधिक हो जाती है ताकि ग्रतिरिक्त शीतन किए जाने पर इसका संयोजन वक्र ES – के साथ-साथ परिवर्तित हो सके। बिन्दु S पर पर्लाइट का पृथक्करण ग्रारम्भ होता है। इसके परिणामस्वरूप सीमेन्टाइट ग्रौर पर्लाइट से बना इस्पात प्राप्त होता है। ग्रतएव सीमेन्टाइट ग्रौर ग्रॉस्टेनाइट क्रिस्टलों का मिश्रण ग्रारेख में क्षेत्र – 6 के सदृश (चित्र 64), ग्रौर पर्लाइट तथा सीमेन्टाइट क्रिस्टलों का मिश्रण क्षेत्र 11 के सदृश हैं।



चित्र 66. लोह-कार्बन विन्यास के प्रावस्था ग्रारेख का एक भाग

ग्राइए ग्रब हम उन ऐलॉयों का ग्रध्ययन करें जिन में कार्बन की मात्रा 2.14% से ग्रधिक हैं। इस स्थिति में प्रारंभिक क्रिस्टलीकरण गलन-क्रान्तिक रूपान्तरण में 1147° सें० पर रूक जाता है जब ग्रॉस्टेनाइट तथा सीमेन्टाइट का गलन क्रान्तिक मिश्रण उस द्रव से पृथक होना ग्रारम्भ करता है जिसमें 4.3% कार्बन होता है (चित्र 64 में बिन्दु c) यदि हम गलन-क्रान्तिक संयोजन (4.3% C) वाले द्रव से प्रक्रिया ग्रारम्भ करें तो क्रिस्टलीकरण का ग्रारम्भ ग्रौर ग्रन्त समान ताप पर ग्रर्थात् 1 147° से० पर ही होगा, ऐसे ऐलॉयों के लिए जिनमें कार्बन की मात्रा 4.3% से कम लेकिन 2.14% से ग्रधिक है ग्रॉस्टेनाइट का पृथक्करण गलन क्रान्तिक के बनने से पहले स्थान ले लेगा। कार्बन की मात्रा 4.3% से ग्रधिक होने पर, क्रिस्टलीकरण का प्रारम्भ सीमेन्टाइट के पृथक्करण से होता है लेकिन ग्रारेख में बिन्दु C पहुँचने पर, गलन क्रान्तिक का निर्माण भी हो जाता है। ग्रतएव 2.14% से ग्रधिक कार्बन की मात्रा वाले द्रवित ऐलॉयों के क्रिस्टलीकरण के फ़लस्वरूप ग्रारम्भ में ऐसी संरचना प्राप्त होती है जो या तो केवल गलनक्रान्तिक से बनी होती है, या ग्रॉस्टेनाइट तथा सीमेन्टाइट के क्रिस्टलों के साथ गलन-क्रान्तिक से बनी होती है।

इसी के साथ-साथ जैसा कि हम पहले देख चुके हैं – 2.14% से कम कार्बन की मात्रा वाले द्रविट ऐलॉयों के क्रिस्टलीकरण में आरम्भ में ऑस्टेनाइट प्राप्त होता है। उच्च तापमानों पर संरचना में यह अन्तर ऐलॉय के तकनीकी एवं यान्त्रिकीय गुणों में अन्तर उत्पन्न कर देता है। गलनक्रान्तिक के कारण ऐलॉय की आघातवर्धनीयता नष्ट हो जाती है, लेकिन इसका निम्न गलनांक भर्जन पदार्थ के रूप में कुछ कार्बन ऐलॉयों का उपयोग आसान कर देता है। 2.14% से कम कार्बन की मात्रा वाले तत्व एवं कार्बन ऐलॉय इस्पात कहलाते हैं तथा 2.14% से अधिक कार्बन की मात्रा वाले – लौह या व्यवसायिक लौह कहलाते हैं।

यह सीमा (2.14% कार्बन) उन लौह एवं कार्बन पर लागू होती है जिन पर अन्य तत्व नहीं हैं। तीसरे तत्व की विद्यमानता में प्रावस्था आरेख का स्वरूप परिवर्तित हो जाता है, विशेष रूप से कुछ स्थितिओं में ऑस्टेनाइट के स्थायित्व की सीमाएं निम्न तापमानों की ओर विस्थापित हो जाती हैं।

आइए हम 1 147° सें० से नीचे शीतित किए जाने पर लौह में घटने वाले रूपान्तरणों का अध्ययन पूर्ण कर लें। इस तापमान पर γ – लौह में कार्बन की विलेयता सबसे अधिक होती है अतएव प्राथमिक क्रिस्टलीकरण के सम्पूर्ण होने तक, लौह में विद्यमान ऑस्टेनाइट में कार्बन की मात्रा सबसे अधिक हो जाती है (2.14%)। इस तापमान पर से नीचे शीतित किए जाने पर ऑस्टेनाइट में कार्बन की विलेयता कम हो जाती है (चित्र 64 में वक्र ES), तथा इससे कार्बन पृथक हो जाता है, प्रायः यह सीमेन्टाइट में रूपान्तरित हो जाता है। 727° सें० तापमान पहुँचने पर, शेष सभी ऑस्टेनाइट, गलन क्रान्तिक सम पर्लाइट में रूपान्तरित हो जाते हैं। इससे यह निष्कर्ष निकलता है कि ऑस्टेनाइट के वियोजन के फ़लस्वरूप प्राप्त होने वाला ऑस्टेनाइट एवं सीमेन्टाइट क्रिस्टलों के साथ ही गलनक्रान्तिक का मिश्रण क्षेत्र 7 के सदृश है, तथा सीमेन्टाइट क्रिस्टलों के साथ गलन-क्रान्तिक मिश्रण क्षेत्र 8 के सदृश है। चूँकि 727° सें० से नीचे तापमान पर गलन-क्रान्तिक ऑस्टेनाइट का पर्लाइट में रूपान्तरण हो जाता है, पर्लाइट और सीमेन्टाइट का मिश्रण क्षेत्र 12 तथा 13 के सदृश है, और इसी प्रकार क्षेत्र 11 के सदृश भी है। लेकिन इन दो क्षेत्रों के सम्बन्धित ऐलॉयों की संरचना में थोड़ा सा अन्तर होता है। इस अन्तर का कारण यह तथ्य है कि क्षेत्र 13 के ऐलॉयों में सीमेन्टाइट प्रारंभिक क्रिस्टलीकरण के समय बनता है, तथा क्षेत्र 12 में ऑस्टेनाइट के वियोजन के समय बनता है। अटएव 727° सें० तापमान से नीचे लौह सीमेन्टाइट और पर्लाइट से बना होता है। जैसा कि हम विभाग 127 में देखेंगे लौह की भी विभिन्न संरचना हो सकती है।

विभिन्न संयोजकता वाले द्रवित ऐलॉयों के शीतन के समय घटने वाले रूपान्तरणों का अध्ययन करते समय हम यह ज्ञात करने में सफ़ल हुए कि आरेख के कौनसे क्षेत्रों के सदृश कौन से ऐलॉय हैं, लेकिन हमने आरेख के सभी क्षेत्रों का अध्ययन नहीं किया।

इसी विधि को प्रयुक्त करके यह ज्ञात करना कठिन नहीं है कि अन्य क्षेत्रों के सदृश ऐलॉय कौन से हैं: उच्च ताप फ़ैराइट के क्रिस्टलों और द्रवित ऐलॉयों के मिश्रण क्षेत्र 1 के सदृश है, उच्च ताप फ़ैराइट और ऑस्टेनाइट के मिश्रण क्षेत्र 2 के सदृश हैं, द्रवित ऐलॉय और सीमेन्टाइट क्रिस्टलों के मिश्रण क्षेत्र 4 के सदृश है, तथा फ़ैराइट और सीमेन्टाइट क्रिस्टलों के मिश्रण क्षेत्र 9 के सदृश हैं।

125. लौह और इस्पात का उत्पादन. लौह का औद्योगिक उपयोग हमारे युग से पहले ही प्रारम्भ हो चुका था। प्राचीन समय में यह मृदु सुघट्य अवस्था में क्रूसिबल या भट्टिओं में ईंधन के रूप में चारकोल प्रयुक्त करके बनाया जाता था। स्पंजी लौह पर हथौड़े की चोट द्वारा इससे धातु-मल पृथक किया जाता था। लौह उत्पादन विधिओं के विकास के साथ-साथ प्रक्रिया का तापमान भी धीरे-धीरे बढ़ने लगा। धातु और धातुमल का गलन किया जाने लगा; और इसका पृथक्करण बहुत अधिक पूर्णतः भी सम्भव हो सका। लेकिन इसके साथ-साथ कार्बन एवं अन्य अभि-मिश्रणों की मात्रा इस धातु में बढती गई—धातु भंगुर हो गया और इसकी आघातवर्ध्यनीयता भी नष्ट होती गई। इस प्रकार व्यवसायिक लौह का उप्तादन किया गया।

बाद में लोगों ने यह सीखा कि लौह का परिवर्तन किस प्रकार किया जा सके। अयस्कों से लौर उत्पादन की दो चरण वाली प्रक्रिया प्रकट हुई। नियमिततः यह अभी तक प्रचलित है: इस्पात उत्पादन की आधुनिक विधि एक वात्या-भट्टी प्रक्रिया से बनी है जिसमें अयस्क से वात्या-भट्टी लौह या कच्चा-लोहा बनाया जाता है, और फिर इस्पात गलन परिवर्तन किया जाता है जिसके फ़लस्वरूप धातु में कार्बन एवं अशुद्धिओं की मात्रा कम हो जाती है।

धात्विकी उत्पादन प्रक्रिया का आधुनिक उच्च-स्तर विभिन्न देशों में किए गए सैद्धान्तिक शोध कार्य एवं खोजों तथा प्रचुर व्यवहारिक अनुभव पर आधारित है। इस विकास में काफी महत्वपूर्ण भूमिका रूसी एवं सोवियत वैज्ञानिकों की है। उदाह-रणत. पी० अनोसव ने ढलवाँ लौह के उत्पादन का सिद्धान्त प्रस्तुत किया। अकादमिक अ० बाइकोव, म० पावलोव तथा इ० बार्दिन वात्या-भट्टी और इस्पात उत्पादन प्रक्रियाओं के बारे में अनेक महत्वपूर्ण सैद्धान्तिक कार्यों के लेखक हैं।

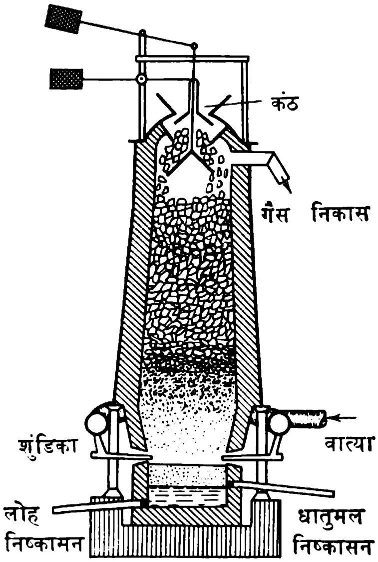
सोवियत संघ में पिछले वर्षों में लौह एवं इस्पात उत्पादन की नई तकनीकी प्रक्रियाओं का विकास हुआ है। सोवियत लौह एवं इस्पात मज़दूरों ने सर्वप्रथम विस्तृत पैमाने पर प्राकृतिक गैस को वात्या-भट्टी के लिए प्रयुक्त किया। अमरीका से पूर्व रूस में 1300 मी०^3 आयतन वाली आधुनिक वात्या-भट्टी ने कार्य आरम्भ किया और वर्तमान समय में 5000 मी०^3 वाली वात्या-भट्टी काम कर रही है।

इस थोड़े से समय में ही सोवियत संघ आज विश्व में लौह-धातुओं के उत्पादन में द्वितीय स्थान पर है।

कच्च लोहे का उत्पादन विशाल वात्या भट्टी में किया जाता है जो 30 मी० ऊँची तथा 12 मी० ग्रान्तरिक व्यास वाली होती है तथा यह उच्चतापसह ईंटों से बनाई जाती है।

चित्र 67 में वात्या-भट्टी का ग्रनुप्रस्थ-काट ग्रारेख के रूप में दिया गया है।

इसका ऊपरी भाग "शैफ्ट" कहलाता है जो ऊपर से खुला होता है इस खुले भाग को "शैफ्ट" कहते हैं जिसे एक चलफुदक द्वारा बन्द कर दिया जाता है। इसे शीर्ष सील कहते हैं। भट्टी का सबसे चौड़ा भाग "ब्रुश" कहलाता है। तथा इसका निचला भाग क्रूसिबल या चूल्हा कहलाता है। चूल्हें में विशेष छिद्रों से गर्म वायु या ग्रॉक्सीजन का झौंका फ़ेंका जाता है (इन छिद्रों को ट्वीयर कहते हैं)।



चित्र 67. वात्या-भट्ठी का ग्रनुप्रस्थ काट।

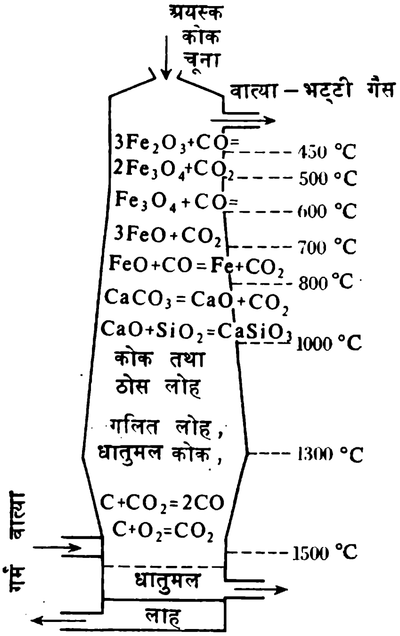
वात्या-भट्टी को सर्वप्रथम कोक ग्रौर फिर कोक ग्रौर संपीडन के एकान्तर परतों द्वारा चार्ज किया जाता है। संपीडन ग्रयस्क ग्रौर गालक का सिन्टर होता है (देखिए नीचे) जिसे एक निश्चित प्रकार से बनाया जाता है। लौह के गलन के लिए ग्रावश्यक तापमान तथा दहन भट्टी में गर्म-वायु या ग्रॉक्सीजन के झोंकों के द्वारा निश्चित रखा जाता है। वात्या वल्याकार पाइपों, जो भट्टी के निचले भाग के चारों ग्रोर स्थित होती हैं, ग्रौर नलिकाग्रों में से, फ़िर बंकित पाइपों में से तथा ट्वीयरों में सें भेजा जाता है। भट्टी में कोक जलकर CO_2 बनाता है जो ऊपर उठते हुए गर्म कोक की परतों में से गुज़रता है ग्रौर इसके साथ ग्रभिक्रिया करके कार्बन मोनोक्साइड बनाता है। यह कार्बन मोनोग्रॉक्साइड ग्रयस्क के ग्रधिकांश भाग को ग्रपचयित करके CO_2 में रूपान्तरित हो जाती है।

ग्रयस्क का ग्रपचयन मुख्यत: शैफ्ट के ऊपरी भाग में स्थान लेता है। इसे कुल समीकरण द्वारा निम्न प्रकार लिखा जा सकता है—

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$

प्रक्रिया का पृथक-पृथक चरण चित्र 68 में ग्रभिक्रिया समीकरण के रूप में दिखाया गया है।

अयस्क का अनुत्पादक शैल मुख्यत: सिलीकन-डाइऑक्साइड SiO_2 है, जो उच्चतापसह पदार्थ है। अयस्क में गालक डाला जाता है जिससे उच्चतापसह अधिमिश्रण अधिक संगलनीय यौगिकों में रूपान्तरित हो सकें। सामान्यत: $CaCO_3$ को गालक के रूप में प्रयुक्त करते हैं। जब यह SiO_2 के साथ अभिक्रिया करता है तो प्राप्त होने वाला उत्पाद $CaSiO_3$ होता है जो शीघ्रता से धातु-मल के रूप में पृथक हो जाता है।



चित्र 68. वात्या-भट्ठी के विभिन्न स्तरों पर होने वाली रासायनिक अभिक्रियाओं का आरेख।

अयस्क के अपचयन में, प्राप्त होने वाला लौह ठोस अवस्था में होता है। यह धीरे-धीरे भट्टी के सबसे गर्म भाग में गिर जाता है—वीश में—और कार्बन विलीन कर देता है। इस प्रकार कच्चा लोहा बनता है। कच्चा लोहा गलित होकर भट्टी के सबसे निचले भाग में आ जाता है और गलित धातु-मल लौह की सतह पर तैरता रहता है तथा इसका उपचयन नहीं होने देता। लौह तथा धातु-मल को जैसे-जैसे वे इकट्ठे होते हैं निकाल लिया जाता है। जिसके लिए विशेष छिद्र या खाँचे होते हैं। जिन्हें आवश्यकता न होने पर मृत्तिका द्वारा बन्द कर दिया जाता है।

वात्या-भट्टी से निष्कासित होने वाली गैस में 25% तक CO होती है। इन्हें विशेष उपकरणों जैसे कूपर-स्टोव में ज्वलित किया जाता है; कूपर-स्टोव मूलत: भट्टी में भेजे जाने वाले वायु वात्या गरम करने के लिए बनाए जाते हैं।

वात्या-भट्टी का कार्य निरन्तर चलता है। जैसे ही अयस्क और कोक की ऊपरी परत नीचे गिरती है वैसे ही इसकी नई मात्रा भट्टी में डाल दी जाती है। अयस्क और कोक का मिश्रण बालटिओं द्वारा भट्टी के ऊपरी भाग में डाला जाता है और ढलवां लोहे की बनी हुई घन्टी तथा फ़ुदक में चार्ज कर दिया जाता है जिसे शीर्ष सील द्वारा नीचे से बन्द कर दिया जाता है। जब शीर्ष-सील नीचे गिरती है तो मिश्रण भट्टी में गिर जाता है। भट्टी का कार्य अनेक वर्षों तक निरन्तर चलता रहता है जब तक कि इसकी सामान्य मरम्मत की आवश्यकता न हो।

वात्या-भट्टी में ऑक्सीजन को प्रयुक्त करके लौह का उत्पादन तीव्र किया जा सकता

है। जब ग्रॉक्सीजन की प्रचुर मात्रा वाली वायु वात्या भट्टी में भेजी जाती है तो इसका प्रारंभिक गर्म किया जाना ग्रतिरिक्त हो जाता है जिसके कारण जटिल एवम् कठिन कूपर-स्टोवों का निर्माण ग्रनावश्यक हो जाता है। ग्रौर सम्पूर्ण धात्विकी प्रक्रिया भी ग्रधिक सरल हो जाती है। इस प्रकार भट्टी के उत्पादन में वृद्धि ग्रौर ईंधन की खपत में कमी हो जाती है। वायु की झौंके के तुलना में वात्या-भट्टी में ग्रॉक्सीजन प्रयुक्त करने पर धातु का उत्पादन 1.5 गुना ग्रधिक हो जाता है ग्रौर प्रयोग किए जाने वाले कोक की मात्रा केवल 3/4 रह जाती है।

एक ग्राधुनिक वात्या-भट्टी शक्तिशाली तथा ग्रत्यधिक उत्पादी उपकरण है। इसमें पदार्थों का विशाल मात्रा में प्रयोग किया जाता है। दो हजार मी०^3 ग्रायतन वाली भट्टी में प्रतिदिन 7 000 टन संपीडन तथा 2 000 टन कोक प्रयोग होता है। उत्पाद 4 000 टन लौह होता है। ग्रन्य शब्दों में एक विशाल वात्या-भट्टी लगभग 2.5 टन कच्चा लोहा प्रति मिनट बनाती है।

कच्चे लौह को इस्पात में परिवर्तित करने की कई विधियाँ हैं। ये लौह में विद्यमान कार्बन ग्रौर ग्रन्य ग्रशुद्धियों को उपचयित करके गैसीय प्रावस्था या धातुमल में ग्रॉक्साइडों को पृथक करने की क्रिया पर ग्राधारित है। सोवियत संघ में कच्चे लोहे का ग्रधिकांश भाग इस्पात में खुली भट्टी प्रक्रिया द्वारा परिवर्तित किया जाता है।

खुली भट्टी प्रक्रिया, जिस को खोज फ़ान्सिसी इंजोनियर पियेर मार्टिन ने की थी, ज्वाला-सम्पर्क ग्रनुरणन भट्टी में किया जाता है। ग्रन्तिम में कच्चा लोहा, रद्दी इस्पात जिसका पुनर्गलन करना है तथा कुछ ग्रयस्क चार्ज की जाती है। भट्टी में पहले से गर्म की गई वायु ईंधन (गैस या स्प्रे द्रव के रूप में) डाले जाते हैं। ईंधन के दहन से 1 800° से 1 900° सें० तापमानवाली ज्वाला उत्पन्न होती है। गालक में धातु तथा ग्रयस्क तथा ग्रधिमिश्रणों को उतनी मात्रा डाली जाती है ताकि ग्रावश्यक संयोजन वाला इस्पात प्राप्त हो सके। वायु में विद्यमान ग्रॉक्सीजन के मूल्य पर ग्रशुद्धियाँ मुख्यत: ज्वलित हो जाती हैं।

इस्पात की थोड़ी सी मात्रा का गलन परिवर्तकों में हो जाता है। परिवर्तक का सार या, जिसे बेसिमिर प्रक्रिया भी कहते हैं क्योंकि इसकी खोज बेसिमिर ने की थी, निम्न है: गलित कच्चे लोहे में से वायु का प्रवाह भेजा जाता है। कार्बन तथा ग्रशुद्धियाँ ज्वलित हो जाती हैं जिन्हें गैस के रूप में पृथक कर लिया जाता है तथा ये धातु-मल के रूप में निष्कासित हो जाती हैं। एक परिवर्तक नाशपाती की ग्राकृति वाला पात्र है जो क्षैतिज ग्रक्ष के चारों ग्रोर घूमता है। इसमें गलित लौह डाला जाता है ग्रौर परिवर्तक की क्षैतिज ग्रवस्था में इसमें से इस्पात निकाल लिया जाता है तथा इसकी उर्ध्वाधर ग्रवस्था में वायु का झोंका भेजा जाता है।

खुली भट्टी की तुलना में परिवर्तक प्रक्रिया की ग्रनेक कमियाँ हैं। बेसिमर इस्पात की कोटि खुली-भट्टी प्रक्रिया में प्राप्त होने वाले इस्पात की कोटि से कम होती है

क्योंकि गलित धातु में वायु का झौंका भेजने पर धातु में नाइट्रोजन गैस की थोड़ी सी मात्रा विलीन हो जाती है। इस कारणवश बेसिमर इस्पात की अवधि कम हो जाती है— समय के साथ इसकी सुघट्यता भी कम हो जाती है यह भंगुर बन जाता है। बेसिमर इस्पात की उच्च-कोटि प्राप्त करने के लिए वायु के स्थान पर ऑक्सीजन का झौंका प्रयुक्त किया जाता है।

इस्पात उत्पादन की सर्वाधिक परिष्कृत औद्योगिक प्रतिक्रिया में धातु का गलन वैद्युत भट्टियों में किया जाता है। वर्तमान समय में अनेक प्रकार के विशेष इस्पात इसी प्रक्रिया द्वारा बनाए जाते हैं। वैद्युत-भट्टी में तापमान शीघ्रता से बढ़ाया जा सकता है और इसे काफ़ी अधिक परिशुद्धता तक नियन्त्रण किया जा सकता है। इसमें उपचयन—अपचयन तथा निष्क्रिय माध्यम भी बनाए जा सकते हैं। इस प्रकार हम इस्पात प्राप्त कर सकते हैं जिसमे हानिजनक अशुद्धियों की मात्रा निम्नतम होती है। इसी के साथ-साथ पूर्व निर्धारित संयोजन वाला इस्पात काफी उच्च परिशुद्धता तक प्राप्त किया जा सकता है।

इस्पात बनाने की इन सभी प्रक्रियाओं में गलित धातु में विलीन ऑक्सीजन की थोड़ी सी मात्रा विद्यमान होती है (0.1% तक)। जब इस्पात का क्रिस्टलीकरण किया जाता है, तो विलीन कार्बन के साथ ऑक्सीजन अभिक्रिया करके कार्बन मोनो-ऑक्साइड बनाती है। यह गैस (तथा कुछ अन्य गैसें जो गलित इस्पात में विलीन होती हैं) बुदबुदों के रूप में इस्पात से पृथक हो जाते हैं। इसके अतिरिक्त कणों के सीमाओं के साथ-साथ लौह की ऑक्साइड तथा धातु अशुद्धियाँ पृथक हो जाती हैं। यह सब इस्पात के यांत्रिकीय गुणों को विकृत होने से रोकता है।

यही कारण है कि इस्पात की गलन-प्रक्रिया प्रायः इसकी वि-ऑक्सीकरण के समय हो जाती है—ताकि गलित इस्पात में विलीन ऑक्सीजन की मात्रा कम हो जाये। इस्पात के वि-ऑक्सीकरण की कई विधियाँ हैं। इनमें सर्वाधिक प्रचलित विधि में इस्पात में ऑक्सीजन के साथ सक्रिय रूप से युग्मित तत्वों की थोड़ी सी मात्रा डाली जाती है। वि-ऑक्सीकारकों ने रूप में प्रायः मैंगनीज़, सिलीकन, एलुमीनियम तथा टाइटेनियम प्रयुक्त किया जाता है। इन तत्वों की ऑक्साइड धातु मल के साथ निष्कासित हो जाती हैं।

भली प्रकार वि-ऑक्सीकृत इस्पात शीघ्रता से संपीड़ित हो जाता है और गैसों का उत्सर्जन नहीं होता है। इसे हत्-इस्पात कहते हैं। जब अविऑक्सीकृत या अपूर्ण वि-ऑक्सीकृत इस्पात शीतित होता है तो इसमें से गैसों का उत्सजर्न होता है। लगता है कि धातु क्वथित्र हो रहा है। इस प्रकार के इस्पात को नेमियन इस्पात कहते हैं। हत-इस्पात नेमियन इस्पात की तुलना में अच्छी होता है। लेकिन नेमियन इस्पात सस्ता होता है तथा इसके भी अनेक उपयोग हैं।

गलित-इस्पात को निकालकर अवपातन-लैडल में डाल दिया जाता है और फ़िर धातु के सांचों में डाला जाता है या निरंतर ढ़लाई के लिए भेज दिया जाता है। इस्पात का संपीडन आवश्यक आकृति वाली शिलिकाओं के रूप में होता है।

जब इस्पात का क्रिस्टलीकरण हो जाता है तो इसका आयतन कम हो जाता है तथा शिलिका के ऊपरी भाग में एक रिक्त-स्थान बन जाता है जिसे संकुचन-कोटर कहते हैं; इसका संपीडन सबसे बाद में होता है। संकुचन-कोटर के नीचे शिलिका का भाग आबंद्ध संरचना का होता है। नेमियन इस्पात में कोई संकुचन-कोटर नहीं होता है लेकिन इसमें अनेक बुदबुदें होते हैं। शिलिकाओं में अन्य विकृतियाँ भी होती हैं विशेष रूप से उनके रासायनिक संयोजन की असजातीयता। इसका कारण यह तथ्य है कि पहले बनने वाले क्रिस्टलों में अशुद्धियों की निम्न मात्रा होती है, तथा बाद में बनने वाले क्रिस्टल इस्पात में अशुद्धिओं की अधिक मात्रा होती है; और चूंकि शितिकाओं का शीतन शीघ्रता से हो जाता है तो अशुद्धि-परमाणुओं का विसरण नहीं हो पाता जिससे उनका सान्द्रण समान रूप से विसरित हो सके।

शिलिका-विकृतिओं को दूर करने के लिए सम्पूर्ण उत्पादित इस्पात का अधिकांश भाग (लगभग 90%) की पुनः प्रक्रिया, दाब के नीचे की जाती है। इस प्रकार इस्पात की संरचना अधिक सजातीय हो जाती है, और इसके यांत्रिकीय गुण भी श्रेष्ठतर हो जाते हैं।

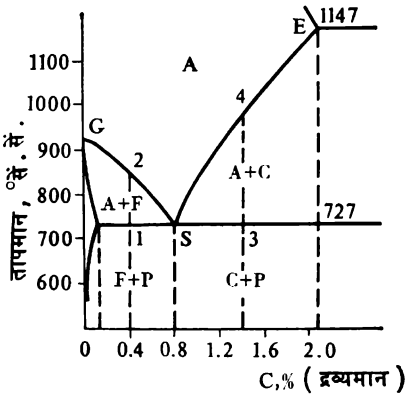
दाब उपचार की भी अनेक विधियाँ हैं। इनमें लोटन, कषर्ण तथा निपीड़न सम्मिलित हैं। दाब उपचार की सर्वाधिक महत्वपूर्ण प्रकार लोटन है। लौह तथा इस्पात कारखाने के लोटन विभाग में भेजे जाने वाली शिलिकाएं 1 000 से 1 500° सें० तापमान तक गर्म किए जाने पर इस्पात ऑस्टेनाइट अवस्था में रूपान्तरित हो जाता है और इसकी सुघट्यता बहुत अधिक हो जाती है। गर्म शिलिकाओं को लोटक मिल में भेजा जाता है। यह अनेक मशीनों से बनी होती है जिसका मुख्य काम धातु को लोटन द्वारा विकृत करना है। बेलन शिलिका को पकड़कर निपीड़ित कर देते हैं। ब्लैंक की मोटाई कम हो जाती है और इसकी लम्बाई बढ़ जाती है; यह प्रक्रिया अनेक बार दोहराई जाती है. विभिन्न प्रकार की लोटन मिलें अनेक उत्पाद बनाती है: प्लेटें, चादरें लाइनें, दण्ड तथा अन्य जटिल आकृतिवाली वस्तुएं जैसे रेलवे डिब्बों के पहिए। अधिकांश इस्पात का लोटन परिष्कृत उत्पाद तक नहीं किया जाता बल्कि केवल अपरिष्कृत उत्पाद तक ही रहने दिया जाता है (प्लेटें, छड़े इत्यादि)। इस प्रकार के अपरिष्कृत उत्पाद पर बाद में अन्य विधियों द्वारा प्रक्रिया की जाती हैं। मशीनों, मशीन-पुर्जों, संरचनात्मक व वस्तुओं तथा उप-भोज्य वस्तुओं में उत्पादन के लिए सर्वाधिक प्रयुक्त किया जाने वाला इस्पात तप्त बेलित इस्पात है।

126. इस्पात का ऊष्मा उपचार. इस्पात के ऊष्मा-उपचार से तात्पर्य है कि इसके संरचना में परिवर्तन करना और अतएव इसके गुणों में भी परिवर्तन करना जिसके

लिए इसे निश्चित तापमान पर गर्म किया जाता है। इसे तापमान पर इसे रखा जाता है तथा एक निश्चित गति पर इसका शीतन किया जाता है। इस्पात की तकनीकी में इस्पात का ऊष्मा-उपचार अधिक महत्व रखता है। यह इसके गुणों को अत्यधिक परिवर्तित कर सकता है। सभी परिष्कृत वस्तुओं, मुख्यतः कल-पुर्जे तथा मशीन के हिस्से, और अपरिष्कृत वस्तुएं जैसे ढलवां और बेलित ब्लैंक, का ऊष्मा-उपचार किया जाता है।

ऊष्मा-उपचार की अनेक विधियां हैं जिन्हें इस्पात को विभिन्न प्रकार के गुण देने के लिए किया जाता है। इनमें से सर्वाधिक महत्वपूर्ण इस्पात को ठोस बनाना तथा पायित करना है।

इसकी संपीडन प्रक्रिया में इस्पात उस तापमान तक से कुछ ऊपर तक गर्म की जाती है जिस पर पर्लाइट का ऑस्टेनाइट में रूपानृरण हो। इस तापमान पर इसे रखा जाता है और तीव्रता से इसका शीतन किया जाता है। संपीडन के फ़लस्वरूप इस्पात कठोर और दृढ़ हो जाता है लेकिन इसीके साथ-साथ यह भंगुर भी हो जाता है। यही कारण है कि संपीडित इस्पात पर प्रायः अन्य प्रक्रिया की जाती हैं जिसे पायन कहते हैं। इस प्रक्रिया में इस्पात को एक निश्चित तापमान तक गर्म किया जाता है जिस पर यह ऑस्टेनाइट में अभी रूपान्तरित नहीं होता है, इसे इस तापमान पर रखा जाता है और अपेक्षाकृत धीरे-धीरे शीतन किया जाता है। पायन ऊष्मा उपचार की अन्तिम प्रक्रिया है। संपीडन तथा पायन के फ़लस्वरूप, जिन्हें पूर्व निर्धारित अवस्थाओं में किया जाता है, इस्पात में आवश्यक यांत्रिकीय गुण उत्पन्न हो जाते हैं।



चित्र 69. लोह-कार्बन विन्यास के प्रावस्था आरेख का एक भाग।
A – ऑस्टेनाइट ; F – फैराइट ; C – सीमेन्टाइट ; P – पर्लाइट।

संपीडन तथा पायन के समय इस्पात में कौन सी प्रक्रियाएं स्थान लेती हैं?

इस प्रश्न का उत्तर देने के लिए हम Fe–C विन्यास के प्रावस्था आरेख को एक-बार पुनः देखें। चित्र 69 में कार्बन की मात्रा 2.14% तक और तापमान 1 147° सें० तक के सदृश आरेख का भाग दिखाया गया है। जब गलन-क्रान्तिक सम (0.8% कार्बन) के इस्पात को गर्म किया जाता है तो 727° सें० पर पर्लाइट ऑस्टेनाइट में रूपान्तरित हो जाता है। जब कार्बन की कम मात्रा उदाहरणतः 0.4% वाले इस्पात

को गर्म किया जाता है इस प्रकार के इस्पात की संरचना पर्लाइट और फ़ैराइट मे बनी होती है) तो 727° सें० पर पर्लाइट ऑस्टेनाइट में 0.8% कार्बन के साथ रूपान्तरित हो जाता है (चित्र 69 में बिदु 1), और फ़िर अधिक गर्म किए जाने पर पर्लाइट धीरे-धीरे ऑस्टेनाइट में विलीन हो जाता है ; ऑस्टेनाइट में कार्बन की मात्रा वक्र SG के साथ-साथ कम होती जाती है। बिन्दु 2 पहुँचने पर फ़ैराइट लुप्त हो जाता है तथा ऑस्टेनाइट में कार्बन का सान्द्रण इस्पात में इसकी कुल मात्रा के बराबर हो जाता है।

कार्बन की अधिक मात्रा, उदाहरणत: 1.4%, वाले इस्पात का रूपान्तरण भी इसी प्रकार होता है। इस प्रकार का इस्पात पर्लाइट और सेमेर्टाइट से बनता है 727° सें ० ताप पर पर्लाइट 0.8% कार्बन (बिन्दु 3) ऑस्टेनाइट में रूपान्तरित हो जाता है। जबकि और अधिक गर्म किए जाने पर सिर्मन्टाइट ऑस्टेनाइट में विलीन हो जाता है। जब बिन्दु चार पर पहुँचता है तो सीमेन्टाइट मुक्त हो जाता है और ऑस्टेनाइट में कार्बन की मात्रा 2.4% के समान हो जाती है।

अतएव पिण्डन का प्रथम चरण – गरम करना – में इस्पात का रूपान्तरण ऑस्टे-नाइट की अवस्था में होता है। ठोस में उच्च ताप पर भी परमाणुओं का विसरण कभी भी एक क्षण में नहीं होता है। रूपान्तरण के सम्पूर्ण हो जाने के लिए, इस्पात को एक निश्चित समय तक रेखा GS या SE पर क्रमश: बिन्दु से कुछ अधिक ताप पर रखा जाता है।

ऑस्टेनाइट के धीमे शीतन के समय घटने वाली प्रक्रियाएं उन प्रक्रियाओं के विपरीत हैं जिनका हमने अभी उल्लेख किया है। लेकिन जब इस्पात को शीघ्रता से शीतन किया जाता है तो ये प्रक्रियाएं जो कार्बन और लौह परमाणुओं के विसरण के साथ सम्बन्धित हैं, स्थान नहीं लेती हैं। इसके परिणामस्वरूप इस्पात एक असंतुलन अवस्था में आ जाता है।

शीतन किए जाने पर ऑस्टेनाइट तापीयगतिज रूप से अस्थाई अवस्था में आ जाता है ; 727° सें० तक से नीचे तापमान पर पर्लाइट या सीमेन्टाइट अथवा फ़ेराइट की अत्यधिक मात्रा वाला पर्लाइट तापीय गतिज रूप से स्थायी होता है। अति शीतन में वृद्धि होने पर ऑस्टेनाइट तथा पर्लाइट जो रूपान्तरण का उद्दीपन कर रहे हैं, की गिब्ज ऊर्जाओं के बीच अन्तर भी बढ़ जाता है। इसी के साथ अत्यन्त अतिशीतल (अर्थात निम्न) तापमान परमाणुओं के विसरण में अवरोध प्रकट करता है। इन विलोमत: गुणों के एक साथ प्रभाव के फ़लस्वरूप पर्लाइट में आस्टेनाइट के रूपान्तरण की गति मामूली से अतिशीतन, अर्थात् तापमान धीरे-धीरे कम होने पर, के समय अधिकतम होती है। उच्च अति-शीतन के समय, जो तापमान शीघ्रता से नीचे किया जाता है, तो विसरण प्रक्रियाओं की गति क्षीण हो जाती है और रूपान्तरण असम्भव हो जाता है। लेकिन लौह की क्रिस्टलीय जालिका शीतन की किसी भी गति पर अपनी

संरचना परिवर्तित कर देती है। ताकि तापमान के नीचे गिरने के परिणामस्वरूप, γ – लौह α – लौह में रूपान्तरित हो सके। अतएव इस्पात का पिंडन α – लौह में कार्बन के अति सान्द्रित ठोस विलयन में ऑस्टेनाइट के रूपान्तरण पर आधारित होता है। यह प्रावस्था मार्टेन्जाइट कहलाती है। क्योंकि यह तापीय गतिज रूप से अस्थाई है, यह प्रावस्था आरेख में परिवर्तित नहीं होती है।

यदि संतुलन अवस्था में α – लौह में कार्बन की विलेयता 20° सें० तापमान पर 0.0025% से अधिक नहीं होती है, तो मार्टेन्ज़ाइट में यह प्रारंभिक ऑस्टेनाइट के समान ही रहती है। मार्टेन्ज़ाइट रूपान्तरण में कार्बन पुनर्विसरण नहीं होता है इस रूपान्तरण में कार्बन और लौह के परमाणुओं का विस्थापन अन्तरापरमाण्वीय दूरीओं से अधिक दूरी पर स्थान नहीं लेता है। यहाँ केवल γ – लौह की फ़लककेन्द्रिक घन जालिका α – लौह की अन्तःकेन्द्रिक घन जालिका में पुनः क्रम व्यवस्था हो जाती है। लेकिन नई जालिका में कार्बन परमाणुओं के रह जाने के फ़लस्वरूप इसकी विकृति हो जाती है, अधिक यथातथ्य रूप से कहा जाये तो, इसका रूपान्तरण एक चतुष्फ़लकीय विन्यास में हो जाता है जिसमें अक्षों के बीच अनुपात एक से नगण्य रूप में ही भिन्न होता है। जब इस्पात में कार्बन की मात्रा 0.5% से अधिक हो जाती है तो ऑस्टेनाइट का एक भाग रूपान्तरित नहीं होता है और कठोर इस्पात में ही रह जाता है।

मार्टेन्ज़ाइट की उच्च कठोरता होती है जो इसमें कार्बन की मात्रा बढ़ने के साथ-साथ बढ़ती जाती है। इसकी कठोरता का कारण इसकी संरचना का बहुत अधिक महीन असजातीय होना है जिससे विस्थापन स्थान नहीं ले सकता है। लेकिन इसी के साथ-साथ चूंकि इसके बनने के समय इसमें बहुत बड़े आन्तरिक प्रतिबल होते हैं इसलिए मार्टेन्ज़ाइट भंगुर होता है। यही कारण है कि कठोर इस्पात दृढ़ तो होता है लेकिन भंगुर भी होता है।

पायन में मार्टेन्ज़ाइट तथा शेष ऑस्टेनाइट का भी अंशतः वियोजन हो जाता है। मार्टेन्ज़ाइट के रूपान्तरण की मात्रा तथा बनने वाले उत्पादों की संरचना पायन में गर्म करने के तापमान पर निर्भर करती है।

निम्न तापमान पायन में वस्तुओं को 150 – 250° सें० ताप तक गर्म किया जाता है। मार्टेन्ज़ाइट से कार्बन का पृथक्करण केवल मामूली सा ही होता है और इस प्रकार लौह कार्बाइड के अन्तर्वेश रह जाते हैं (सीमेन्टाइट)। निम्न ताप पायन में इस्पात में आन्तरिक प्रतिबल कम हो जाते हैं और इस्पात की दृढ़ता बढ़ जाती है जबकि इस्पात की कठोरता और जीर्णन प्रतिरोध अपरिवर्तित रहते हैं। काटने के लिए प्रयुक्त किए जाने वाले औजार तथा माप यन्त्रों का पायन इसी प्रकार किया जाता है।

सामान्य ताप पायन 350 – 500° सें० तापमान पर किया जाता है। इन तापमानों पर कार्बन एवं लौह परमाणुओं का विसरण पर्याप्त रूप से शीघ्रतापूर्वक होता है;

मार्टेन्जाइट से कार्बन पूर्णतः पृथक हो जाता है और इस्पात संरचना फ़ैराइट और सीमेन्टाइट के महीन सक्रिय कणों की संरचना जैसी हो जाती है। यह तन्य हो जाती है, यही कारण है कि कुण्डलित और स्प्रिंगों का सामान्य ताप पायन किया जाता है।

500 से 680° सें० तापमान पर किया जाने वाला पायन ताप या उच्च ताप पायन कहलाता है। इन तापमानों पर, लौह कार्बाइड के क्रिस्टल अणु बढ़ जाते हैं— इसकी महीन प्लेटें दृढ़ हो जाती हैं आकृति गोलाकार हो जाती है। उच्चपायन द्वारा इस्पात की दृढ़ता बढ़ जाती है; लेकिन इसका बल और कठोरता मामूली सी कम हो जाती है, लेकिन फ़िर भी ये काफ़ी उच्च रहते हैं। उच्च पायन में, या इस्पात के यान्त्रिकीय गुणों के बीच श्रेष्ठतम सम्बन्ध बन जाता है। यही कारण है कि इस्पात का उच्च पायन द्वारा कठोर बनाना इस्पात का दृढ़ी करण कहलाता है। संरचनात्मक इस्पातों के ऊष्मा उपचार की एक मुख्य प्रकार दृढ़ीकरण है (देखिए अगला पृष्ठ)।

कभी-कभी, किसी एक वस्तु या कल पुर्जे की सतह के यांत्रिकीय गुण उसके स्थूल से पृथक होने चाहिए। उदाहरणतः, एक मोटर गाड़ी की धुरी की कठोर सतह का जीर्ण-प्रतिरोध काफ़ी अधिक होना चाहिए और इसी के साथ-साथ यह भंगुर भी नहीं होना चाहिए। अर्थात् इसमें एक निश्चित तन्यता होनी जाहिए ताकि धक्के लगने के फ़लस्वरूप यह भंग न हो जाये। ऐसी स्थितियों में इस्पात का रासायनिक ऊष्मा उपचार किया जाता है। अर्थात् वस्तु की सतह को कार्बन, नाइट्रोजन या कुछ अन्य तत्वों द्वारा संतृप्त किया जाता है जिसके लिए उच्च ताप पर चारों ओर के माध्यम में तत्वों का विसरण किया जाता है। कार्बन द्वारा संतृप्ति या पृष्ठ-दृढ़िकरण इस वस्तु को CO, CH_4 या सक्रिय कार्बन के माध्यम में गर्म करके किया जाता है। इस वस्तु की 0.5 से 2 मि० मि० मोटी सतह अत्यधिक कठोर और दृढ़ हो जाती है, जबकि इस्पात का शेष भाग मजबूत और तन्य बना रहता है, इस्पात के नाइट्राइडीकरण में अर्थात् इसकी सतह का नाइट्रोजन द्वारा संतृप्त पर करने वस्तु को काफ़ी दीर्घ समय तक अमोनिया के वायु-मण्डल में 500 – 600° सें० ताप पर गर्म किया जाता है। पृष्ठ-दृढ़िकरण इस्पात की तुलना में नाइट्राइडीकृत इस्पात काफ़ी अधिक दृढ़ होता है क्योंकि इसकी सतह की परत में लौह-नाइट्राइड बन जाता है। यह 500° सें० ताप को अपनी दृढ़ता की हानि हुए बिना सह सकता है।

127. लौह के ऐलॉय. हम पहले ही बता चुके हैं कि कार्बन – लोह के ऐलॉय इस्पात तथा व्यवसायिक लौह में विभाजित किए गए हैं। इस्पातों को इनके क्रम में उनके रासायनिक संयोजन तथा उपयोगों के आधार पर और व्यवसायिक लौह को उनमें कार्बन की अवस्था के आधार पर बांटा गया है।

जहाँ तक इनके रासायनिक संयोजन का प्रश्न है तो इस्पात का कार्वन इस्पात तथा मिश्र इस्पात में विभेद किया गया है।

कार्बन – इस्पात. कार्बन के साथ लोहे के ऐलॉय हैं, जिनमें कार्बन की मात्रा

2.14% से अधिक नहीं होती है। लेकिन व्यवसायिक कार्बन-इस्पात में हमेशा अनेक तत्वों का अधिमिश्रण होता है। कुछ अधिमिश्रणों की विद्यमानता का कारण इस्पात उत्पादन की विधि पर निर्भर करता है। उदाहरणत. वि-ऑक्सीकरण में (देखिए पृष्ट 412) मैंगनीज़ या सिलिकन की थोड़ी सी मात्रा इस्पात में डाली जाती है। इनका कुछ भाग ऑक्साइडों रूप में धातु-मल में प्रवेश कर जाता है, तथा कुछ भाग इस्पात में रह जाता है। अन्य अधिमिश्रण केच्चे-लौह में प्रारंभिक अयस्क से मामूली मात्रा में आ जाते हैं और फ़िर इस्पात में रह जाते हैं। इन्हें पूर्णतः निष्कासित करना असंभव है। कार्बन इस्पातों में उदाहरणतः प्रायः 0.05% से 0.01% तक फॉस्फ़ोरस और सल्फर होते हैं।

धीरे धीरे शीतित किए गए कार्बन इस्पात के यांत्रिकीय गुण काफ़ी अधिक सीमा तक इसमें कार्बन की मात्रा पर निर्भर करते हैं। धीरे-धीरे शीतित किया गया इस्पात सीमेन्टाइट और फैराइट से बना होता है, तथा इसमें सीमेन्टाइट की मात्रा कार्बन की मात्रा के अनुपात में होती है। फ़ैराइट की तुलना में सीमेन्टाइट की कठोरता अधिक होती है। अतएव इस्पात में कार्बन की मात्रा अधिक होने पर इसकी कठोरता बढ़ जाती है। इसके अतिरिक्त सीमेन्टाइट के कण मुख्य प्रावस्था में विस्थापन का गतिरोध पैदा करते हैं—अर्थात् फैराइट में अवरोध पैदा करते हैं। इसी कारणवश, कार्बन की मात्रा अधिक होने पर इस्पात की तन्यता कम हो जाती है।

कार्बन इस्पात के उपयोग बहुत है। इसके उपयोग के आधार पर निम्न या उच्च कार्बन मात्रा वाला इस्पात प्रयुक्त किया जाता है जिसका या तो ऊष्मा-उपचार किया जाता है ("कच्चे"—स्वरूप में—लोटन के पश्चात्), या दृढ़िकरण या पायन किया जाता है।

मिश्र इस्पात. इस्पात के गुणों में परिवर्तन लाने के लिए निश्चित सान्द्रण में इस्पात में डाले जाने वाले तत्य मिश्रात्वन तत्व कहलाते हैं तथा इस्पात, जिनमें ऐसे तत्व विद्यमान होते हैं—मिश्र इस्पात कहलाते हैं। सर्वाधिक महत्वपूर्ण मिश्रात्वन तत्वों में निकैल, मैंगनीज़, वैनेडियम और मॉलिब्डेनम अमते हैं।

विभिन्न मिश्रात्वन तत्व इस्पात की संरचना एवं गुणों को विभिन्न प्रकार परिवर्तित करते हैं। उदाहरणतः,—कुछ तत्व γ—लौह में ठोस विलयन बनाते हैं जो तापमान के विस्तृतक्षेत्र में स्थायी रहते हैं। जैसे γ—लौह में मैंगनीज या निकैल ठोस विलयन जिनमें तत्वों की मात्रा काफ़ी अधिक होती है सामान्य ताप से ऐलॉय के गलनांक तक स्थायी रहते हैं। ऐसे धातुओं के साथ लौह के ऐलॉय इसीलिए ऑस्टेनाइट इस्पात या ऑस्टेनाइट ऐलॉय कहलाते हैं।

इसपात के गुणों पर मिश्रात्वन तत्वों का प्रभाव इस तथ्य के कारण भी हो सकता है कि इनमें से कुछ कार्बन के साथ कार्बाइड बनाते हैं जो सरल भी हो सकते हैं जैसे Mn_3C तथा Cr_7C_3 या मिश्र (द्वि) भी हो सकते हैं जैसे $(Fe, Cr_3)C$।

कार्बाइड की विद्यमानता विशेष रूप से इस्पात की संरचना में विसरित अन्तवर्सें के रूप में, प्राय: इसके यांत्रिकीय और भौतिक – रासायनिक गुणों पर बहुत अधिक प्रभाव डालती है।

इनके उपयोगों के आधार पर इस्पातों को संरचनात्मक, पुर्जों, तथा विशेष गुणों वाले इस्पातों में बांटा गया है। संरचनात्मक इस्पातों का उपयोग मशीनों के पुर्जे तथा संरचनात्मक वस्तुओं को बनाने में किया जाता है। कार्बन और मिश्र इस्पात दोनों ही संरचना कार्यों के लिए प्रयुक्त किए जाते हैं। संरचनात्मक इस्पातों की दृढ़ता एवं तन्यता उच्च होती है। इसी के साथ-साथ यह भी आवश्यक है कि इन पर दाब उपचार कर्तन तथा वेल्डन भली प्रकार किया जा सके। संरचनात्मक इस्पातों के मुख्य मिश्रात्वन तत्व क्रोमियम (लगभग 1%), निकैल (1 से 4% तक), तथा मैंगनीज़ (1 से 1.5% तक) होते हैं।

पुर्जा-इस्पात कार्बन और मिश्र इस्पात होते हैं जिनमें दृढ़ता, बल और जीर्ण-प्रतिरोध बहुत अधिक होता है। इनका उपयोग कर्तन औजार, माप उपकरण छिद्रण, मशीन और सांचों को बनाने में किया जाता है। इनकी आवश्यक कठोरता इनमें कार्बन की मात्रा द्वारा निर्धारित की जाती है (0.8 से 1.3% तक)। ऊर्जा इस्पातों के मुख्य मिश्रात्वन तत्व हैं, क्रोमियम, टंग्स्टन तथा कभी-कभी वैनेडियम। पुर्जा इस्पातों का एक विशेष ग्रुप उच्च वेग इस्पात से बना है जिनमें कर्तन की उच्चगाति पर, जब मशीन के कार्यकारी भाग का तापमान 600 से 700° सें० तक होता है, इनके कर्तन गुण उच्च बने रहते हैं। इस इस्पात के मुख्य मिश्रात्वन तत्व क्रोमियम और टंग्स्टन है।

विशेष गुणों वाले इस्पात. इस ग्रुप में जंगहीन, ऊष्मा प्रतिरोधी, उच्च ताप, तथा कुछ अन्य इस्पात आते हैं। जंग-रोधी इस्पात वायुमंडल में, नमी में तथा अम्लीय विलयनों में संक्षारण के प्रति स्थायी बने रहते हैं। ऊष्मा-प्रतिरोधी इस्पात उच्चताप पर संक्षारण-सक्रिय माध्यमों में स्थायी बने रहते हैं। उच्च ताप इस्पात अपने यांत्रिकीय गुण काफ़ी अधिक तापमान तक गर्म किए जाने पर भी नष्ट नहीं होने देते हैं। जो गैस टरबाइनों के ब्लेडों तथा जेट-इंजिनों, रॉकेटों के हिस्से बनाने में अत्यन्त महत्व रखते हैं। उच्च ताप इस्पातों के मुख्य मिश्रात्वन तत्व क्रोमियम (15 से 20%) निकैल (8 से 15% तक) तथा टंग्स्टन हैं। उच्यताप इस्पात ऑस्टेनाइट ऐलॉयों में गिने जाते हैं।

चुम्बकीय इस्पातों का उपयोग स्थायी चुम्बक तथा प्रत्यावर्ती क्षेत्रों में प्रयुक्त किए जाने वाले चुम्बकीय उपकरणों की क्रोड़ बनाने में किया जाता है। स्थायी चुम्बकों को बनाने के लिए क्रोमियम या टंग्स्टन के साथ ऐलॉय की उच्च कार्बन इस्पात प्रयुक्त की जाती है। इनका चुम्बकीयकरण भली प्रकार किया जाता है और यह काफी समय तक अपना अवशेषप्रेरण बनाए रखते हैं। चुम्बकीय उपकरणों के क्रोड़ निम्न कार्बन

(0.005% से कम) वाले सिलिकन के साथ लौह के ऐलॉयों से बनाये जाते हैं। ये इस्पात शीघ्रता से पुनर्चुम्बकित हो जाते हैं और इनकी विशेषता इनकी वैद्युत-हानि का निम्न मान है।

मिश्र इस्पातों की अनेक कोटिओं को निर्धारित करने की विभिन्न देशों में विभिन्न पद्धतियाँ प्रचलित हैं। सोवियत संघ में अक्षर और अंक पद्धति प्रयुक्त, की जाती है। प्रत्येक मिश्रात्वन तत्व एक रूसी अक्षर द्वारा व्यक्त किया जाता है: H-निकैल को सूचित करता है X-क्रोमियम को इत्यादि। ऐलॉय निर्धारण में प्रथम संख्या इस्पात में कार्बन की मात्रा सूचित करती है (1% का सौवां भाग)।

अक्षर प्रतीक के पश्चात् स्थित संख्या इस तत्व की मात्रा को सूचित करती है (यदि इसकी मात्रा लगभग 1% से कम है तो कोई संख्या नहीं लिखी जाती है)। उदाहरणत: 0.10 से 0.15% कार्बन तथा 1.3 से 1.7% मैंगनीज़ वाले इस्पात को निम्न प्रकार लिखा जाता है: 12Г2। कोटि निर्धारण X18H9 उस प्रकार की इस्पात को सूचित करता है जिसमें 18% क्रोमियम और 9% निकैल विद्मान है। इस पद्धति के अतिरिक्त कभी-कभी ऐसे प्रतीक भी प्रयोग किए जाते हैं जो मानक नहीं हैं।

व्यवसायिक लौह के गुण इस्पात के गुणों से काफ़ी भिन्न होते हैं। इसकी सुघट्य विकृति काफ़ी कम सीमा तक संभव है (सामान्य अवस्था में इसका फोर्जन नहीं किया जा सकता) लेकिन इसमें बहुत अच्छे ढालन गुण विद्यमान हैं। इस्पात की तुलना में व्यवसायिक लौह काफ़ी सस्ता है। हम पहले ही बता चुके हैं पृष्ठ 407 कि द्रवित लौह के क्रिस्टलीकरण में तथा ऐसी प्रावस्थाओं में ऑस्टेनाइट के वियोजन में भी कार्बन प्राय: सीमेन्टाइट के रूप में पृथक होता है। हालांकि उपर्युक्त देखी गई अवस्था में सीमेन्टाइट तापीय गतिज रूप से अस्थायी होता है। जिसका निर्माण मुख्य रूप से केवल इसी कारणवश है कि ग्रेफ़ाइट के बीजों की तुलना में इसके क्रिस्टलीकरण बीज काफ़ी अधिक शीघ्रता से बन जाते हैं व ग्रेफ़ाइट के बीजों की तुलना में कम विसरण की आवश्यकता रखते हैं। अतएव द्रवित लौह के अत्यधिक धीमे शीतन की अवस्था में, कार्बन का क्रिस्टलीकरण सीमेन्टाइट के रूप में न होकर ग्रेफ़ाइट के रूप में होता है। गलित लौह में विद्यमान अधिमिश्रणों (विशेष कर ग्रेफ़ाइट के अधिमिश्रण) के महीन कणों द्वारा ग्रेफ़ाइट का बनना सरल हो जाता है।

अतएव, क्रिस्टलीकरण की अवस्था पर निर्भर करते हुए लौह में कार्बन की विद्यमानता, सीमेन्टाइट, ग्रेफ़ाइट अथवा उनके मिश्रणों के रूप में हो सकती है। ग्रेफ़ाइट की आकृति भी भिन्न-भिन्न हो सकती है।

श्वेत लौह में इसका सम्पूर्ण कार्बन सीमेन्टाइट के रूप में होता है। यह बहुत कठोर और भंगुर होता है, जिसके कारणवश इसका उपयोग सीमित है। इसका उत्पादन मुख्यत: इस्पात परिवर्तन के लिए किया जाता है।

भूरे लौह में कार्बन मुख्यत: ग्रेफ़ाइट प्लेटों के रूप में होता है। इसमें उच्च ढालन गुण होते हैं (निम्न क्रिस्टलन स्थिरांक, द्रवित अवस्था में तरलता, कम संकुचन) तथा यह ढालन में मुख्य पदार्थ है। यांत्रिकीय इंजीनियरी में इसका उपयोग मशीन-पुर्जों की मेज तथा उपकरण के ढलन में, पिस्टन और सिलिंडर के ढलन में बहुत बड़े पैमाने पर किया जाता है। भूरे लौह में हमेशा कार्बन के अतिरिक्त अन्य तत्व भी विद्यमान होते हैं। इनमें सर्वाधिक महत्वपूर्ण सिलिकन तथा मैंगनीज़ हैं। भूरे लौह की अधिकांश कोटिओं में कार्बन की मात्रा 2.4 से 3.8%, सिलिकन की मात्रा 1 से 4%, तथा मैंगनीज़ की मात्रा 1.4% तक होती है।

उच्च बल लौह का उत्पादन गलित लौह में कुछ निश्चित तत्वों को डालकर, विशेष रूप से मैग्नीशियम, किया जाता है जिसके प्रभाव से ग्रेफ़ाइट की आकृति क्रिस्टलन के समय गोलाकार हो जाती है। गोलाकार ग्रेफ़ाइट लौह के यांत्रिकीय गुणों को श्रेष्ठतर बना देती है। उच्च बल लौह का उपयोग क्रैन्क शैफ्ट, सिलिन्डर के ढक्कन, लोटन मिलों के पुर्जे, लोटन मिलों के रोल्, पम्प तथा वाल्व बनाने में किया जाता है।

आघातवर्धनीय लौह का उत्पादन श्वेत लौह संकुचनों को काफ़ी लम्बे समय तक गर्म करके किया जाता है। इसका उपयोग प्रघात और कम्पन की स्थिति में प्रयुक्त किए जाने वाले पुर्जों को बनाने में (उदाहरणत: क्रैन्क कोष्ठ और मोटर गाड़ी की धुरी बनाने में) किया जाता है। आघातवर्धनीय लौह की तन्यता एवं, बल का यह कारण है कि इस में विद्यमान कार्बन ग्रेफ़ाइट के रूप में है।

128. लौह के रासायनिक गुण. लौह के यौगिक. शुद्ध लौह का उत्पादन अनेक विधियों द्वारा किया जाता है। इनमें से सर्वाधिक महत्वपूर्ण लौह पेन्टा-कार्बोनिल का तापीय वियोजन (देखिए विभाग 79) और इसके लवणों के जलीय विलयनों का वैद्युत अपघटन है। नम वायु में लौह शीघ्रता से संक्षारित हो जाता है, अर्थात् इसके ऊपर जलयोजित लौह ऑक्साइड की एक भूरी परत जम जाती है जो अपनी संरन्ध्रता के कारण लौह के अतिरिक्त उपचयन का रोध नहीं करती। जल में लौह का संक्षारण सरलता से होता है; ऑक्सीजन की मात्रा विपुल होने के कारण, लौह (III) ऑक्साइड के हाइड्रेट बन जाते हैं:

$$2Fe + \frac{3}{2}O_2 + nH_2O = Fe_2O_3 \cdot nH_2O$$

आक्सीजन की अपर्याप्त मात्रा होने पर या जब लौह पर इसकी पहुँच में अवरोध उत्पन्न हो जाती है, तो मिश्रित ऑक्साइड $Fe_3O_4(FeO \cdot Fe_2O_3)$ उत्पन्न होता है:

$$3Fe + 2O_2 + nH_2O = Fe_3O_4 \cdot nH_2O$$

किसी भी सान्द्रण वाले हाइड्रोक्लोरिक ग्रम्ल में लौह विलीन हो जाता है :

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2 \uparrow$$

इसी प्रकार यह तनु सल्फ्यूरिक ग्रम्ल में भी विलीन हो जाता है :

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2 \uparrow$$

सान्द्रित सल्फ्यूरिक ग्रम्ल विलयनों में लौह (III) उपचयित हो जाता है :

$$2Fe + 6H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2 \uparrow + 6H_2O$$

लेकिन सल्फ्यूरिक ग्रम्ल में, जिसका सान्द्रण लगभग 100 प्रतिशत के समीप होता है, लौह निष्क्रिय हो जाता है तथा वस्तुतः कोई ग्रभिक्रिया स्थान नहीं लेती।

नाइट्रिक ग्रम्ल के तनु एवं सामान्यतः सान्द्रित विलयनों में लौह विलीन हो जाता है :

$$Fe + 4HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO \uparrow + 2H_2O$$

HNO_3 के उच्च सान्द्रण में विलयन की क्रिया में ग्रवरोध उत्पन्न हो जाता है ग्रौर लौह निष्क्रिय बन जाता है।

लौह की विशेषता इसके यौगिकों की दो श्रेणियाँ हैं : लौह (II) तथा लौह (III) की श्रेणियाँ। इनमें से प्रथम लौह (II) ग्रॉक्साइड (FeO) के सदृश है तथा दूसरी लौह (III) ग्रॉक्साइड (Fe_2O_3) के सदृश है। इसके ग्रतिरिक्त फ़ेरिक ग्रम्ल H_2FeO_4 के लवण भी होते हैं जिनमें लौह की उपचयन ग्रवस्था $+6$ है।

लौह (II) के यौगिक. जब नाइट्रिक ग्रम्ल के ग्रतिरिक्त तनु ग्रम्लों में लौह विलीन होता है तो लौह (II) लवण प्राप्त होते हैं। इनमें से सर्वधिक महत्वपूर्ण लौह (II) सल्फ़ेट या हरा विट्रॉयल $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ है जो हल्के हरे क्रिस्टल बनाता है; ये क्रिस्टल जल में भली प्रकार विलीन हो जाते हैं। लौह (II) सल्फ़ेट वायु में धीरे-धीरे उत्फुल्लित हो जाता है तथा इसी समय सतह से उपचयित होकर लौह (III) के पीत-भूरे रंग के क्षारकीय लवण में रूपान्तरित हो जाता है।

लौह (II) सल्फ़ेट 20–30% सल्फ्यूरिक ग्रम्ल में इस्पात के समाक्रांतनों को विलीन करके बनाया जाता है :

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2 \uparrow$$

लौह (II) सल्फ़ेट का उपयोग वनस्पति-कीटनाशिग्रों को समाप्त करने में, रौशनाई ग्रौर खनिज-वर्णकों के उत्पादन में तथा वस्त्रों के रंजन में किया जाता है।

जब हरा विट्रॉयल गर्म किया जाता है तो जल का उत्सर्जन होता है तथा निर्जलीय लवण $FeSO_4$ का एक श्वेत पिण्ड प्राप्त होता है। 480° सें० से ऊपर तापमान

पर निर्जलीय लवण का वियोजन हो जाता है तथा सल्फर डाई ऑक्साइड तथा ट्राई ऑक्साइड का उत्सर्जन होता है; अन्तिम नम वायु में सल्फ्यूरिक अम्ल का एक भारी श्वेत वाष्प बनाती है:

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 \uparrow + SO_3 \uparrow$$

जब लौह (II) लवण का विलयन क्षार के साथ अभिक्रिया करता है तो लौह (II) हाइड्रोक्साइड $Fe(OH)_2$ का श्वेत अवक्षेप प्राप्त होता है, जो वायु में उपचयन के कारण शीघ्रता से हरा रंग और फिर भूरा रंग प्राप्त करके लौह (III) हाइड्रॉक्साइड $Fe(OH)_3$ में रूपान्तरित हो जाता है:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$$

निर्जलीय लौह (II) ऑक्साइड FeO को बनाने के लिए कार्बन मोनोऑक्साइड के साथ 500° सें० ताप पर लौह (III) ऑक्साइड का अपचयन किया जाता है जिसके फ़लस्वरूप एक श्याम पाउडर प्राप्त होता है जो शीघ्रता से उपचयित हो सकता है:

$$Fe_2O_3 + CO = 2FeO + CO_2$$

लौह (II) लवणों से क्षारीय धातु कार्बोनेट, श्वेत लौह (II) कार्बोनेट $FeCO_3$ का अवक्षेपण कर देते हैं। CO_2 युक्त जल में लौह (II) कार्बोनेट, कैल्सियम कार्बोनेट की तरह अंशतः अम्लीय लवण $Fe(HCO_3)_2$ में रूपान्तरित हो जाता है जो अधिक विलेय होता है।

लौह (II) लवण सरलता से लौह (III) लवणों में रूपान्तरित किए जा सकते हैं जिसके लिए इनकी अभिक्रिया अनेक उपचायकों, —नाइट्रिक अम्ल, पोटैशियम परमैंगनेट या क्लोरीन के साथ की जाती है:

$$6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO \uparrow + 4H_2O$$
$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_3 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

चूंकि इनका उपचयन शीघ्रता से हो सकता हैं लौह (II) लवण प्रायः अपचायक के रूप में प्रयुक्त किये जाते हैं।

लौह (III) के यौगिक. लौह (III) क्लोराइड $FeCl_3$ गहरे भूरे रंग के क्रिस्टल बनाते हैं जिनका रंग हरा हो जाता है। यह अत्यधिक आर्द्रताग्राही होता है, वायु से नमी का अवशोषण कर लेता है, तथा क्रिस्टल हाइड्रेटों में रूपान्तरित हो जाता है जिनमें जल की विभिन्न मात्रा होती है तथा जो वायु में प्रस्वेदन करते हैं। इस अवस्था, में लौह (III) क्लोराइड एक भूरा-सन्तरी रंग का होता है। तनु विलयनों में $FeCl_3$ क्षारकीय लवणों में जलापघिट हो जाते हैं। वाष्पीय अवस्था में लौह,

(III) क्लोराइड की संरचना ऐलुमिनियन क्लोराइड की संरचना की तरह होती है (पृष्ठ 355) और इसका सूत्र Fe_2Cl_6 के समान होता है। $FeCl_3$ अणुओं में Fe_2Cl_6 अणुओं का वियोजन 500° सें० के लगभग तापमान पर आरम्भ होता है। लौह (III) क्लोराइड का उपयोग जल परिष्करण में स्कंदक के रूप में होता है, कार्बनिक यौगिक और वस्त्र-उद्योग में उत्प्रेरक के रूप में किया जाता है। लौह (III) सल्फ़ेट $Fe_2(SO_4)_3$ बहुत ही अधिक आर्द्रताग्राही श्वेत क्रिस्टल बनाता है जो वायु में प्रस्वेदित हो जाते हैं। यह क्रिस्टल हाइड्रेट (पीत क्रिस्टल) $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ भी बनाता है। यह लौह (III) सल्फ़ेट जलीय विलयनों में बहुत अधिक जलापघटित हो जाता है। यह क्षारीय धातुओं के साथ द्वि-धातु-ऐलम बनाता है। इसका एक उदाहरण अमोनियम लौह ऐलम $(NH_4) \cdot Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ जो हल्के बैंगनी रंग के क्रिस्टल हैं तथा जल में भली प्रकार विलीन हो जाते हैं। जब 500° सें० से अधिक ताप पर भर्जन किया जाता है, तो लौह (III) सल्फ़ेट निम्न प्रकार विघटित हो जाता है:

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3 \uparrow$$

लौह (III) सल्फ़ेट का उपयोग $FeCl_3$ की भांति, जल-परिष्करण में स्कंदक के रूप में तथा धातुओं के अम्लोपचार में किया जाता है। $Fe_2(SO_4)_3$ का विलयन Cu_2S और CuS को विलीन करके ताम्र (II) सल्फ़ेट बनाता है; इस गुण का उपयोग ताम्र के जल-धातुक्रमण उत्पादन में किया जाता है।

जब लौह (III) लवणों के साथ क्षार अभिक्रिया करते हैं तो लौह (III) हाइड्रॉक्साइड $Fe(OH)_3$ का लाल-भूरा अवक्षेप प्राप्त होता है। यह क्षारों की अतिरिक्त मात्रा में अविलेय होता है।

लौह (II) हाइड्रॉक्साइड की तुलना में लौह (III) हाइड्रॉक्साइड एक क्षीण क्षारक है। यह इस बात से स्पष्ट है कि लौह (III) के लवण अत्यधिक जलापघटित होते हैं, जबकि $Fe(OH)_3$ क्षीण लवणों के साथ कोई लवण नहीं बनाता है (उदाहरणत: कार्बोनिक या हाइड्रोसल्फ़ोनिक अम्ल के साथ) लौह (III) के लवणों के विलयन के रंग का कारण जलापघटन से स्पष्ट हो जाता है: हालांकि यह सच है कि Fe_3^+ आयन लगभग रंगहीन होता है, लेकिन विलयन, जिनमें यह विद्यमान होता है, पीले-भूरे रंग के होते हैं। इसका कारण लौह के हाइड्रॉक्सो आयनों या $Fe(OH)_3$ अणुओं की विद्यमानता है जो जलापघटन के फ़लस्वरूप बनते हैं:

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows FeOH^{2+} + H^+$$
$$FeOH^{2+} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2^+ + H^+$$
$$Fe(OH)_2^+ + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + H^+$$

जब विलयन को गर्म किया जाता है तो रंग गहरा हरा होता है, जब कि अम्लों के डालने पर यह हल्का हो जाता है क्योंकि जलापघटन का अवरोध होता है।

भर्जन किए जाने पर लौह (III) हाइड्रॉक्साइड जल को निष्कासित करता है तथा लौह (III) ऑक्साइड Fe_2O_3 में रूपान्तरित हो जाता है। अन्तिम प्रकृति में हिमेटाइट (लाल-लौह अयस्क) के रूप में मिलता है और भूरे रंजक – इंडियन रेड या काल-कोथर के रूप में प्रयुक्त होता है।

एक विशिष्ट अभिक्रिया जो लौह (III) और लौह (II) लवणों के बीच विभेद करती हैं, निम्न है: लौह लवणों के साथ पोटैशियम थायोसायनाइड KCNS या अमोनियम थायोसायनाइड की अभिक्रिया। पोटैशियम थायोसायनाइड के विलयन में रंगहीन SCN^- आयन होते हैं जो Fe (III) आयनों के साथ युग्मित होकर गार्नेट लाल, क्षीणता पूर्वक अवियोजित लौह (III) थायोसायनाइड $Fe(SCN)_3$ बनाते हैं। जब लौह (II) आयनों के साथ थायोसायनाइड की अभिक्रिया होती है तो विलयन रंगहीन रहता है।

लौह के सायनाइड यौगिक. विलेय सायनाइडों, जैसे पोटैशियम सायनाइड, के साथ लौह (II) लवणों की अभिक्रिया के फ़लस्वरूप लौह (II) सायनाइड का श्वेत अवक्षेप प्राप्त होता है:

$$Fe^{2+} + 2CN^- = Fe(CN)_2 \downarrow$$

यह अवक्षेप पोटैशियम सायनाइड की अतिरिक्त मात्रा में विलीन हो जाता है क्योंकि एक मिश्रित लवण $K_4[Fe(CN)_6]$ – पोटैशियम हैक्सासायनोफेरेट (II) – बनता है:

$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4[Fe(CN)_6]$$

या

$$Fe(CN)_2 + 4CN^- = [Fe(CN)_6]^{4-}$$

पोटैशियम हैक्सा-सायनोफेरेट (II) $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ का क्रिस्टलन विशाल हल्के पीले रंग के प्रिज़्म के रूप में होता है। यह लवण पोटाश का पीत-प्रूशिएट कहलाता है। जल में विलीन किए जाने पर यह लवण पोटैशियम आयनों तथा अत्यधिक स्थायी मिश्रित आयनों $[Fe(CN)_6]^{4-}$ में वियोजित हो जाता है।

इस प्रकार के विलयन में वस्तुतः कोई भी Fe^{2+} आयन नहीं होता है तथा यह कोई भी ऐसी अभिक्रिया नहीं करता जो लौह (II) की लाक्षणिक होती है।

पोटैशियम हैक्सासायनोफ़ेरेट लौह (III) आयनों का एक संवेदनशील अभिकारक है क्योंकि $[Fe(CN)_6]^{4+} - Fe^{3+}$ आयनी से अभिक्रिया करके जल में अविलेय लवण बनाते हैं: लौह (III) हैक्सासायनोफ़ेरेट $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, जो एक विशिष्ट नीले रंग के होते हैं; यह लवण प्रूशियन ब्लू भी कहलाता है:

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

प्रूशियन ब्लू का उपयोग एक रंजक के रूप में किया जाता है।

क्लोरीन या ब्रोमीन पोटैशियम हैक्सा सायनोफेरेट (II) के धनायन को ग्रायन में $[Fe(CN)_6]^{3-}$ उपचयित कर देती है :

$$2\,[Fe\,(CN)_6]^{4-} + Cl_2 = 2\,[Fe\,(CN)_6]^{3-} + 2Cl^-$$

इस धनायन के सदृश लवण $K_3[Fe(CN)_6]$ पोटैशियम हैक्सासायनोफेरेट (III) पोटाश का लाल प्रूशिएट कहाता है। यह लाल निर्जलीय क्रिस्टल बनाता है।

लौह (II) के लवण के विलयन के साथ पोटैशियम हैक्सासायनोफ़ेरेट (III) की क्रिया के फ़लस्वरूप लौह (II) हैक्सासायनोफेरेट (III) का अवक्षेप (टर्न-बुल ब्लू) प्राप्त होता है जो प्रूशियन ब्लू के साथ वहुत अधिक समानता रखता है। लेकिन इनके संयोजन उसके संयोजन से भिन्न होते हैं :

$$3Fe^{2+} + 2\,[Fe\,(CN)_6]^{3-} = Fe_3\,[Fe\,(CN)_6]_2$$

लौह (III) के लवणों के साथ $K_3[Fe(CN)_6]$ हरा-भूरे रंग का विलयन बनाता है।

इनके अधिकांश अन्य मिश्रित यौगिकों में, जैसा कि ऊपर देखे गये सायनोफेरेटों में, लौह (II) और लौह (III) की समन्वय संख्या 6 है।

फ़ैराइट. सोडियम या पोटैशियम कार्बोनेट के साथ लौह (III) ऑक्साइड के संगलन के फ़लस्वरूप फ़ैराइट बनते हैं – फैरस अम्ल – $HFeO_2$ के लवण जो स्वतन्त्र अवस्था में अभी तक नहीं प्राप्त किए जा सके हैं, उदाहरणतः सोडियम फ़ैराइट $NaFeO_2$.

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaFeO_2 + CO_2 \uparrow$$

इंजीनियरी में, फैराइट या फ़ैराइट पदार्थ उन उत्पादों को कहा जाता है जो लौह (III) ऑक्साइड तथा कुछ द्वि-संयोजी धातु जैसे निकैल, जिंक और मैंगनीज के ऑक्साइडों के पाउडरों के सिन्टरन के फ़लस्वरूप प्राप्त होते हैं। सिन्टरन 1000° से 1400° सें० तापमान पर किया जाता है। फैराइटों में बहुमूल्य चुम्बकीय गुण होते हैं तथा उच्च वैद्युत प्रतिरोध होता है जो इनमें वैद्युत-हानि का बहुत ही निम्नमान रेखांकित करता है। फ़ैराइटों का विस्तृत उपयोग संचार-उपकरणों, कम्प्यूटरों, स्वचलित तथा सुदूर-नियन्त्रण उपकरणों में किया जाता है।

लौह (VI) के यौगिक. यदि पोटैशियम नाइट्रेट या हाइड्रॉक्साइड के साथ इस्पात के टुकड़े या लौह (III) ऑक्साइड गर्म की जाये, तो एक ऐलॉय प्राप्त होता है जिसमें पोटैशियम फैरेट K_2FeO_4 विद्यमान होता है – जो फैरिक अम्ल – H_2FeO_4 का एक

लवण है:

$$Fe_2O_3 + 4KOH + 3KNO_3 = 2K_2FeO_4 + 3KNO_2 + 2H_2O$$

$$\begin{array}{l|l} 2\overset{+III}{Fe} = 2\overset{+VI}{Fe} + 6e^- & 1 \\ \overset{+V}{N} + 2e^- = \overset{+III}{N} & 3 \end{array}$$

जल में ऐलॉय को विलीन करने पर एक लाल – बैंगनी विलयन प्राप्त होता है जिससे बेरियम क्लोराइड की अभिक्रिया द्वारा जल में अविलेय बेरियम फ़ेरेट $BaFeO_4$ अवक्षेपित किया जा सकता है।

सभी फ़ैरेट बहुत प्रबल उपचायक होते हैं (परमैंगनेट की तुलना में कहीं अधिक प्रबल)। फ़ैरिक अम्ल H_2FeO_4 तथा इसके ऐनहाइड्राइड FeO_3 जो फ़ैरेट के सदृश होते हैं अभी तक स्वतन्त्र अवस्था में प्राप्त नहीं किए जा सके हैं।

लौह कार्बोनिल. कार्बन मोनोऑक्साइड के साथ लौह वाष्प-शील यौगिक बनाता है जिन्हें लौह कार्बोनिल कहते हैं। लौह पेन्टाकार्बोनिल $Fe(CO)_5$ एक पीले रंग का द्रव है जिसका क्वथनांक 105° सें० है, यह जल में अविलेय है लेकिन अनेक कार्बनिक विलायकों में विलीन हो जाता है। लौह पेन्टाकार्बोनिल का उत्पादन CO को 150° से 200° सें० तथा 10 MPa दाब पर लौह के पाउडर के ऊपर से गुजारकर किया जाता है। लौह में विद्यमान अशुद्धियाँ CO के साथ अभिक्रिया नहीं करती हैं और इसीलिए एक बहुत ही परिशुद्ध उत्पाद प्राप्त होता है। जब निर्वात में गर्म किया जाता है तो लौह पेन्टाकार्बोनिल लौह और CO में विघटित हो जाता है। इस तथ्य का उपयोग अत्यधिक परिशुद्ध पाउडर लौह – कार्बोनिल लौह – को बनाने में किया जाता है (देखिए विभाग 79)।

$Fe(CO)_5$ अणु में रासायनिक आबन्धों की प्रकृति का अध्ययन पृष्ट 133 पर किया है।

129. कोबाल्ट (Cobaltum). कोबाल्ट प्रकृति में विरल है। भू-पर्पटी में इसकी मात्रा लगभग 0.004% (द्रव्यमान) है। यह अधिकाशत: आर्सेनिक के साथ खनिज स्माल्टाइट $CoAs_2$, और कोबाल्टाइट या कोबाल्ट ग्लान्स CoAs के रूप में मिलता है।

कोबाल्ट एक कठोर, तन्य एवं द्युतिमान धातु है जो लौह के साथ समानता रखता है। लौह की भांति इसमें चुम्बकीय गुण विद्यमान होते हैं। इसके साथ जल तथा वायु अभिक्रिया नहीं करते हैं। कोबाल्ट तनु अम्लों में लौह की अपेक्षा बहुत अधिक कठिनता से विलीन होता है।

कोबाल्ट का मुख्य उपयोग ऊष्मा-रोधी और उच्च ताप-रोधी पदार्थों में प्रयुक्त होने वाले ऐलॉयों को बनाने में, स्थायी चुम्बक और कर्तन-औजारों को बनाने में, किया

जाता है। उच्च ताप ग्रौर ऊष्मा-रोधी ऐलॉय विटालियॉन 65% Co, 28% Cr, 3% W तथा 4% Mo से बना है। यह ऐलॉय 800 से 850° से तापमान पर भी ग्रपना उच्च बल ग्रौर संक्षारण के प्रतिरोध बनाए रखता है। स्टेलाइट नामक दृढ़ ऐलॉय, जो 40 से 60% Co, 20–35% Cr, 5 से 20% W तथा 1 से 2% C से बने होते हैं, कर्तन-ग्रौजार बनाने में प्रयुक्त किए जाते हैं। धातु-मृत्तिका-कठोर ऐलॉय – सर्मेट, के संयोजन में भी कोबाल्ट को प्रयुक्त किया जाता है (देखिए पृष्ठ 384)। कोबाल्ट के यौगिक काँच को एक गहरा नीला रंग दे देते हैं (क्योंकि कोबाल्ट सिलिकेट का निर्माण होता है)। इस प्रकार का ग्रवचूर्णित काँच "स्मॉल्ट" या "कोबाल्ट" के नाम से एक नीले वर्ण के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। विघटनाभिक समस्थानिक, चिकित्सा में γ – विकिरण के स्रोत के रूप में प्रयुक्त किया जाता है ("कोबाल्ट – गन")। कोबाल्ट कोबाल्ट (II) ग्रॉक्साइड CoO तथा कोबाल्ट (III) ग्रॉक्साइड Co_2O_3 तथा इनके सदृश हाइड्रॉक्साइड $Co(OH)_2$ तथा $Co(OH)_3$ बनाता है। इन यौगिकों के क्रमश: लवणों की दो श्रेणियाँ हैं, लेकिन Co (III) की ग्रस्थायी होती हैं ग्रौर शीघ्रता से Co (II) लवणों में रूपान्तरित हो जाती हैं। इसकी एक मिश्रित ग्रॉक्साइड Co_3O_4 (या $CoO \cdot Co_2O_3$ भी पाई जाती है।

निर्जलीय कोबाल्ट (II) लवण प्राय: नीले रंग के होते हैं, जबकि उनके जलीय विलयन ग्रौर क्रिस्टल-हाइड्रेट गुलाबी रंग के होते हैं। उदाहरणत:, कोबाल्ट (II) क्लोराइड गुलाबी रंग का क्रिस्टल बनाते हैं जिसका संयोजन $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ होता है।

इस लवण की विलयन द्वारा संसेचित ग्रौर फ़िर शुष्कित फ़िल्टरन-कागज़ एक साधारण ग्रार्द्रता-ग्राही (नमी सूचक) के रूप में प्रयोग किया जा सकता है, क्योंकि वायु की नमी मात्रा के ग्राधार पर यह नीले से गुलाबी-रंग के बीच ग्रनेक रंगों में परिवर्तित होता है।

कोबाल्ट (II) हाइड्रॉक्साइड $Co(OH)_2$ कोबाल्ट (II) लवणों के विलयनों के साथ एक क्षार की ग्रभिक्रिया के फ़लस्वरूप बनता है। सर्वप्रथम नीले क्षारकीय लवण का ग्रवक्षेप प्राप्त होता है, जो द्रव के क्वथन के बाद गुलाबी हाइड्रॉक्साइड $Co(OH)_2$ में रूपान्तरित हो जाता है; ग्रन्तिम भर्जन किये जाने पर कोबाल्ट (II) ग्राक्साइड CoO बनाता है जिसका रंग भूरा – हरा होता है।

कोबाल्ट (II) के यौगिक लौह (II) के यौगिकों की तुलना में ग्रधिक कठिनाई से उपचयित होते हैं। उदाहरणत: कोबाल्ट (II) हाइड्रॉक्साइड का वायु में उपचयन गहरे भूरे रंग के कोबाल्ट (III) हाइड्राक्साइड $Co(OH)_3$ में बहुत धीमे-धीमे होता है जबकि लौह हाइड्रॉक्साइड का ऐसा ही रूपान्तरण ग्रपेक्षाकृत तेजी से होता है। एक प्रबल उपचायक, उदाहरणत: सोडियम हाइपोक्लोराइड, की उपस्थिति में $Co(OH)_2$ का उपचयन $Co(OH)_3$ में शीघ्रता से हो जाता है:

$$2Co(OH)_2 + NaClO + H_2O = 2Co(OH)_3 + NaCl$$

जब कोबाल्ट (III) हाइड्रॉक्साइड ऑक्सीजन युक्त अम्लों के साथ अभिक्रिया करता है तो कोई भी कोबाल्ट (III) लवण प्राप्त नहीं होता है बल्कि ऑक्सीजन का उत्सर्जन होता है और कोबाल्ट (II) के लवण बनते हैं। उदाहरणत:

$$4Co(OH)_3 + 4H_2SO_4 = 4CoSO_4 + 10H_2O + O_2 \uparrow$$

कोबाल्ट (III) हाइड्रॉक्साइड हाइड्रोजन क्लोराइड से क्लोरीन का उत्सर्जन करता है :

$$2Co(OH)_3 + 6HCl = 2CoCl_2 + Cl_2 \uparrow + 6H_2O$$

अतएव कोबाल्ट (III) के यौगिक Fe (III) के यौगिकों की तुलना में क्रमश: कम स्थायी होते हैं तथा अधिक प्रबल उपचायक गुण व्यक्त करते हैं।

कोबाल्ट (III) सम्मिश्रणों को बनाने की प्रवृत्ति रखता है। कोबाल्ट के सम्मिश्र-यौगिक ज्ञात हैं, लेकिन वे बहुत ही अस्थायी होते हैं। कोबाल्ट सम्मिश्र लवण में धनायन या ऋणायन दोनों ही रूपों में हो सकता है। इसके उदाहरण हैं $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ तथा $K_3[Co(NO_2)_6]$। इन कोबाल्ट की समन्वय-संख्या छ: है।

130. निकैल (Niccolum). कोबाल्ट की भाँति निकैल भी प्रकृति में मुख्यत: आर्सेनिक या सल्फ़र के साथ यौगिकों में पाई जाती हैं। इनमें खनिज निकोलाइट या आर्सेनिकैल NiAs और गैस्डोर्फ़ाइट सम्मिलित है। कोबाल्ट की तुलना में निकैल की मात्रा अधिक है। भू-पर्पटी में इसकी मात्रा लगभग 0.01% (द्रव्यमान) है।

ज़ार के समय में रूस में निकैल का कोई कारखाना नहीं था और इस धातु को आयात किया जाता था। निकैल उद्योग की स्थापना केवल सोवियत सत्ता के समय हुई। सर्वप्रथम निकैल कारखाना 1934 में यूराल क्षेत्र में लगाया गया।

धात्विक निकैल रजत जैसा एक पीले रंग का धातु है; यह बहुत ही कठोर है, इस पर भली प्रकार पॉलिश की जा सकती है तथा यह चुम्बक द्वारा आकृष्ट हो सकता है। इसकी विशेषता संक्षारण के प्रति बहुत उच्च-रोध है, यह वायुमन्डल में, जल में, क्षारों में, तथा अनेक अम्लों में स्थायी है। नाइट्रिक अम्ल में निकैल तीव्रता से विलीन हो जाता है। निकैल का रासायनिक स्थायित्व इसकी निष्क्रियता के कारण से है—इसकी सतह पर ऑक्साइड की परत जम जाती है जिनका एक प्रबल रक्षी कार्य है।

निकैल की अधिकांश मात्रा ज़िंक, लौह, तांबा तथा अन्य धातुओं के ऐलॉय के उत्पादन में प्रयुक्त की जाती है। निकैल की मात्रा डालने पर इस्पात की कठोरता एवं संक्षारण रोध बढ़ जाते हैं। निकैल पर आधारित ऐलॉयों को उच्च ताप, चुम्बकीय ऐलॉय तथा विशेष गुण वाले ऐलॉय में गिना जाता है। उच्च ताप वाले निकैल ऐलॉय आधुनिक टर्बाइनों तथा जेट इन्जिनों में प्रयुक्त किए जाते हैं, जहाँ तापमान 850°

से 900° सें० तक पहुँच जाता है। लौह आधारित ऐलाय इस प्रकार का तापमान सहन नहीं कर सकते हैं। सर्वाधिक महत्वपूर्ण उच्च ताप निकैल ऐलॉयों में निमोनिक, इनकोनेल तथा हैस्टोलॉथ हैं। इनमें लगभग 60% से अधिक निकैल, 15 से 20% क्रोमियम तथा अन्य धातु होते हैं। धातुओं की मृत्तिका-उच्च ताप ऐलॉय भी बनाए जाते हैं जिनमें निकैल आबन्धी धातु के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। ये ऐलॉय 1 100° सें० तक तापमान सहन कर सकते हैं। निक्रोम प्रकार का ऐलॉय, जिसके सरलतम ऐलॉय में 80% निकैल और 20% क्रोमियम होता है, वैद्युत-ऊष्मा उपकरणों के अवयवों के निर्माण में बहुत अधिक प्रचलित है।

निकैल के चुम्बकीय ऐलॉयों का वर्णन करते हुए विशेष रूप से परमैलॉय का उल्लेख करना आवश्यक है जिसमें 78.5% निकैल और 21.5% लौह होता है। इसमें बहुत ही उच्च प्रारंभिक पारगम्यता होती है जिसके कारण क्षीण क्षेत्र में भी इसका तीव्र चष्बकीयकरण किया जा सकता है। विशेष गुणों वाले निकैल ऐलॉयों में मोनिल धातु, निकेलीन, कान्स्टेन्टन, इनवार तथा प्लैटीनाइट आते हैं। मोनिल धातु (30% ताम्र के साथ निकैल का एक ऐलॉय) रासायनिक इंजीनियरी में बहुत विस्तृत रूप से प्रयुक्त किया जाता है क्योंकि इसके यांत्रिकीय गुण निकैल के यांत्रिकीय गुणों से अधिक उत्कृष्ट हैं, और संक्षारण के प्रति इसका रोध वस्तुतः निकैल की तुलना में कम नहीं है। निकेलीन और कान्स्टेन्टन भी ताँबे के साथ निकैल के ऐलॉय हैं। इनमें उच्च वैद्युत प्रतिरोध होता है जो तापमान में वृद्धि होने के साथ परिवर्तित नहीं होता है तथा इन्हें वैद्युत-ऊष्मा उपकरणों में प्रयुक्त किया जाता है। इनवार (36% निकैल और 64% लौह वाला एक ऐलॉय) व्यवहारिक रूप से 100] सें० ताप तक गर्म किया जाने पर विस्तरित नहीं होता है और इसका उपयोग वैद्युत-रेडियो और रासायनिक इंजीनियरी में किया जाता है। प्लैटिनाइट-लौह और निकैल के एक ऐलॉय—का तापीय-प्रसार गुणांक वही है जो काँच का, तथा इसका उपयोग काँच में धात्विक संपर्कों के मार्गों का सोल्डन करने में किया जाता है।

अन्य धातुओं पर पर्त चढ़ाने के लिए निकैल का उपयोग अपेक्षाकृत कम है। बहुत ही महीन अवचूर्णित निकैल अनेक रासायनिक प्रक्रियाओं में उत्प्रेरक के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। शुद्ध निकैल का उपयोग प्रयोगशाला पात्रों के बनाने में किया जाता है।

निकैल के यौगिक कोबाल्ट के यौगिकों के साथ बहुत अधिक समानता रखते हैं। कोबाल्ट की भांति निकैल, निकैल (II) ऑक्साइड NiO और निकैल (III) ऑक्साइड Ni_2O_3, तथा इनके क्रमशः क्षारक बनाता है। निकैल लवणों की केवल एक श्रेणी ही ज्ञात है। जिसमें इसकी उपचयन-अवस्था +2 है।

निकैल (II) हाइड्राक्साइड $Ni(OH)_2$ एक हल्का हरे रंग का अवक्षेप बनाता है जब निकैल लवणों के विलयनों के साथ क्षार अभिक्रिया करते हैं।

यह गर्म किए जाने पर जल की हानि करता है और हरे-भूरे निकैल (II) ऑक्साइड NiO में रूपान्तरित हो जाता है।

लौह (II) और कोबाल्ट (II) हाइड्रॉक्साइडों के विपरीत, निकैल (II) के हाइड्रॉक्साइड वायु की ऑक्सीजन द्वारा उपचयित नहीं होते हैं। अपने लौह तथा कोबाल्ट समरूपों की तुलना में निकैल (II) के यौगिक उपचयन के प्रति अधिक स्थायित्व प्रदर्शित करते हैं।

निकैल के लवण प्राय: हरे रंग के होते हैं। इनमें सें सर्वाधिक प्रयोग किये जाने वाले $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ हैं जो बहुत ही सुन्दर हरे पन्ने के क्रिस्टल बनाते हैं।

निकैल (III) हाइड्रॉक्साइड $Ni(OH)_3$ एक श्याम-भूरे रंग का और एक प्रबल अपचायक की विद्यमानता में निकैल लवणों की क्षारों के साथ अभिक्रिया के फ़लस्वरूप बनता है। अपने गुणों के आधार पर यह कोबाल्ट (III) हाइड्रॉक्साइड के साथ समानता रखता है लेकिन इसके उपचयन गुण अधिक प्रत्यक्ष हैं।

निकैल (II) अनेक सम्मिश्र लवण बनाता है।

कार्बन मोनोऑक्साइड के साथ निकैल वाष्पशील निकैल टैट्राकार्बोनिल $Ni(CO)_4$ बनाता है जो गर्म किए जाने पर वियोजित हो जाती है तथा निकैल पृथक हो जाता है। निकैल कार्बोनिल का बनना और तापीय वियोजन इसकी अयस्कों से निकैल को प्राप्त करने की तथा अत्यधिक शुद्ध निकैल के उत्पादन की एक विधि को भी रेखांकित करता है।

व्यवहारिक दृष्टिकोण से निकैल का सर्वाधिक महत्वपूर्ण यौगिक निकैल (III) ऑक्साइड है जिसका उपयोग क्षारीय कैडमियम–निकैल या लौह–निकैल बैटरियों के निर्माण में किया जाता है (संचयन बैटरी)।

क्षारीय कैडमियम–निकैल और लौह–निकैल बैटरी. ये दो प्रकार की बैटरियाँ परस्पर बहुत ही समानता रखती हैं। इनका मुख्य विभेद ऋणात्मक इलेक्ट्रोडी पदार्थ में हैं जो कैडमियम या लौह से क्रमश: बनी होती हैं। कैडमियम–निकैल बैटरियों का उपयोग अधिक विस्तृत है।

क्षारीय बैटरियाँ मुख्यत: स्तरित इलेक्ट्रोडों से बनी होती है। इनमें सक्रिय भाग पटलिकाओं में बन्द किया होता है जो एक चपटे छोट डिब्बे होते हैं जिनमें एक छिद्र होता है। आवेशित बैटरियों में धनात्मक प्लेटों का सक्रिय-भाग मुख्यत: जल-योजित यौगिक निकैल (III) ऑक्साइड $Ni_2O_3 \cdot H_2O$ या NiOOH से बना होता है। इसमें ग्रेफ़ाइट भी होता है जो वैद्युत-चालकता में वृद्धि करता है। कैडमियम-निकैल बैटरियों में ऋणात्मक प्लेटों का सक्रिय भाग स्पंजी कैडमियम और लौह पाउडर के मिश्रण से बना होता है, तथा लौह-निकैल बैटरी में अपचयित लौह पाउडर से बना होता है। पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड का विलयन जिसमें LiOH की थोड़ी सी मात्रा विद्यमान होती है वैद्युत अपघट्य होता है।

आइए कैडमियम-निकैल बैटरी में घटने वाली प्रक्रियाओं को देखें। बैटरी के विसर्जन में कैडमियम का उपचयन हो जाता है और NiOOH का अपचयन हो जाता है:

$$Cd + 2OH^- = Cd(OH)_2 + 2e^-$$

$$2NiOOH + 2H_2O + 2e^- = 2Ni(OH)_2 + 2OH^-$$

कैडमियम इलेक्ट्रोड से निकैल इलेक्ट्रोड पर इलेक्ट्रॉनों का प्रवाह बाह्य-परिपथ द्वारा होता है। कैडमियम इलेक्ट्रोड-ऐनोड होता है तथा इसका आवेश ऋणात्मक होता है, जबकि निकैल इलेक्ट्रोड – कैथोड होता है तथा इसका आवेश धनात्मक होता है।

कैडमियम-निकैल बैटरी में इसके कार्य के समय घटने वाली कुल अभिक्रिया को अन्तिम दो वैद्युत-रासायनिक समीकरणों को जोड़ कर प्राप्त होने वाले समीकरण द्वारा लिखा जा सकता है:

$$2NiOOH + 2H_2O + Cd = 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$$

एक आवेशित कैडमियम-निकैल बैटरी का वैद्युत वाहक बल लगभग 1.4 वोल्ट होता है। बैटरी के कार्य में (विसर्जन में) इसके टर्मिनलों के बीच वोल्टता गिर जाती है। जब यह एक वोल्ट से कम हो जाती है, तो बैटरी आवेशित हो जाती है। आवेशन में बैटरी के इलेक्ट्रोडों पर वैद्युत-रासायनिक प्रक्रियाएं "उत्क्रमणीय" हो जाती हैं। कैडमियम इलेक्ट्रोड पर धातु का अपचयन होता है:

$$Cd(OH)_2 + 2e^- = Cd + 2OH^-$$

और निकैल इलेक्ट्रोड पर निकैल (II) हाइड्रॉक्साइड का उपचयन होता है:

$$2Ni(OH)_2 + 2OH^- = 2NiOOH + 2H_2O + 2e^-$$

आवेश के समय कुल अभिक्रिया, विसर्जन की अभिक्रिया के विलोमत: होती है:

$$2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2 = 2NiOOH + 2H_2O + Cd$$

प्लैटिनम धातु

131. सामान्य बातें. प्लैटिनम धातु के नाम में आवर्त सारणी के ग्रुप VIII के दूसरे और तीसरे त्रिकों के तत्व सम्मिलित हैं: रूथेनियम, रोडियम, पैलेडियम, ऑस्मियम, इरीडियम और प्लैटिनम। ये तत्व काफ़ी विरल धातुओं का ग्रुप बनाते हैं जो अपने गुणों के आधार पर परस्पर समानता रखते हैं, इसीलिये उनका पृथक्करण करने में काफ़ी कठिनाई होती है।

तालिका 18

प्लैटिनम धातुओं के कुछ गुण

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
परमाण्वीय अर्धव्यास, ना० मी०	0.134	0.134	0.137	0.135	0.135	0.138
आयनन ऊर्जा						
$E \longrightarrow E^{+}$, eV	7.37	7.46	8.34	8.5	9.1	8.9
$E^{+} \longrightarrow E^{2+}$, eV	16.8	18.1	19.4	17	17	18.6
E^{2+} आयन का अर्ध-व्यास, ना० मी०	0.085		0.088			0.090
25° सें० पर धातु के कणोकरण की मानक ऐन्थैल्पी, KJ प्रति मोल परमाणु	657	556	372	790	669	566
घनत्व, ग्रा०/सें० मी०^3	12.4	12.4	12.0	22.5	22.4	21.5
गलनाँक, °सें०	2250	1960	1554	3030	2450	1769
क्वथनाँक, °सें०	4200	3200	2940	5000	4400	3800

प्लैटिनम धातु प्रकृति में लगभग प्राकृत अवस्था में ही मिलते हैं, सामान्यत: ये सभी एक साथ मिलते हैं, लेकिन कभी भी लौह अयस्कों में नहीं मिलते हैं।

चूंकि ये अनेक शैलों में काफी अधिक विस्तृत होते हैं, प्लैटिनम धातु मानव-जाति को अपेक्षाकृत थोड़ें समय पूर्व ही ज्ञात हुए हैं। अन्य तत्वों से पहले, प्लैटिनम की विद्यमानता की खोज सर्वप्रथम 1750 में हुई थी। इसके पश्चात् उन्नीसवीं शताब्दी के आरम्भ में पैलेडियम, रोडियम और ऑस्मियम तथा इरीडियम की खोज हुई। अन्तिम प्लैटिनम धातु – रूथेनियम – की खोज 1844 में प्रो० के० क्लॉश्रोस ने की, जो कज़ान विश्वविद्यालय में प्रोफेसर के पद पर आसीन थे और उन्होनें इसका नाम रूथेनियम रखा। रूथेनियम का अर्थ है रूस। प्लैटिनम धातु के कुछ विशिष्ट गुण तालिका 18 में दिए गये हैं। प्लैटिनम धातुओं में निम्न सक्रियता होती है तथा ये रासायनिक प्रक्रिया के प्रति बहुत स्थायी होते हैं। इनमें से कुछ न केवल अम्लों में बल्कि एक्वा-रेजिया में भी विलीन नहीं होते हैं।

रूथेनियम, रोडियम, ऑस्मीयम तथा इरीडियम उच्च तापसह है। हालांकि इनकी उपलब्धि बहुत ही निम्न है तथा इनकी कीमत बहुत अधिक है फ़िर भी प्लैटिनम के साथ इन धातुओं का तकनीकी उपयोग प्रत्येक वर्ष के साथ बढ़ता जा रहा है।

हालांकि प्लैटिनम धातु अपने यौगिकों में विभिन्न उपचयन अवस्थाएं प्रदर्शित कर सकते हैं, फिर भी विशेष रूप से इनकी अधिक लाक्षणिक उपचयन अवस्थाएं $+4$ हैं। ऑस्मियम और रूथेनियम $+8$ उपचयन अवस्था वाले यौगिक बनाते हैं।

ऑस्सियम (VIII) ऑक्साइड या ऑस्मियम टेट्राऑक्साइड OsO_4 इन तत्वों की ऑक्सॉइडों में सर्वाधिक स्थायी ऑक्साइड है। जब ऑस्मियम वायु में रखा जाता है तो यह धीरे-धीरे बनती है और संगलनीय (गलनांक 41° सें०) पीले क्रिस्टल बनाती है। OsO_4 की वाष्प की गंध तीखी होती है तथा ये अत्यधिक विषैली है।

ऑस्मियम टेट्राऑक्साइड जल में भली प्रकार विलीन हो जाती है, और इसका विलयन लिटमस के साथ अम्लीय अभिक्रिया नहीं करता है। लेकिन जैसा कि ल० चुगायेव ने सिद्ध किया था (1918), OsO_4 प्रबल क्षारों के साथ अस्थायी सम्मिश्र-यौगिक बनाता है।

तीव्रता से उपचयन गुण प्रदर्शित करके OsO_4 कार्बनिक पदार्थों के साथ अभिक्रिया करता है, और श्याम ऑस्मियम डाइऑक्साइड OsO_2 में अपचयित हो जाता है। यह सूक्ष्मदर्शी विरंचनों को रंजित करने के लिए OsO_4 के उपयोग को रेखांकित करता है।

रूथेनियम (VIII) ऑक्साइड या रूथेनियम टेट्राऑक्साइड एक कठोर स्वर्ण जैसा पीत क्रिस्टल बनाती है जिसका गलनांक 25.4° सें० है और जो जल में विलेय है। रूथेनियम, टेट्रा-ऑक्साइड की तुलना में, बहुत कम स्थायी है और लगभग 108° सें० तापमान पर (इसके क्वथनांक से नीचे) वियोजित हो जाती है, और RuO_2 व ऑक्सीजन में वियोजित हो जाती है तथा एक विस्फ़ोट होता है।

ऑस्मियम (VIII) फ्लुओराइड या ऑस्मियम ऑक्टाफ्लुओराइड OsF_8 का उत्पादन ऑस्मियम और फ्लुओरीन के 250° सें० पर प्रत्यक्ष युग्मन द्वारा किया जाता है जो एक रंगहीन वाष्प के रूप में शीतित किए जाने पर नींबू जैसे पीले रंग के क्रिस्टलों में संघनित हो जाती है जिनका गलनांक $-34.4°$ सें० होता है।

ऑस्मियम ऑक्टाफ्लुओराइड तीव्र उपचयन गुण प्रदर्शित करती है। जल इसका वियोजन ऑस्मियम टेट्राऑक्साइड और हाइड्रोजन फ्लुओराइड में करता है।

$$OsF_8 + 4H_2O = OsO_4 + 8HF$$

सभी प्लैटिनम धातु सम्मिश्र बनाने की प्रवृत्ति स्पष्टतः व्यक्त करते हैं।

132. प्लैटिनम (Platinum). स्वर्ण की भाँति प्लैटिनम प्रकृति में उन स्थानों में पाया जाता है जहाँ इसके कण अन्य प्लैटिनम धातुओं के अधिमिश्रणों के साथ होते हैं।

भू-पर्पटी में प्लैटिनम की कुल मात्रा लगभग 5×10^{-8} % (द्रव्यमान) है। प्लैटिनम एक श्वेत द्युतिमान आघातवर्धनीय धातु है जो वायु में तीव्रता से गर्म किए जाने पर भी परिवर्तित नहीं होता है। पृथक-पृथक अम्ल इसके साथ अभिक्रिया नहीं करते हैं, यह ऐक्वा-रेजिया में विलीन तो हो जाता है लेकिन स्वर्ण की तुलना में बहुत अधिक कठिनाई के साथ विलीन होता है।

चूंकि यह उच्चतापसह है और इसका रासायनिक स्थायित्व उच्च है प्लैटिनम का उपयोग प्रयोगशाला पात्रों को बनाने में किया जाता है, जैसे क्रुसिबल, पात्र, इत्यादि।

रासायनिक क्रियाओं में प्लैटिनम का उपयोग संक्षारण प्रतिरोधी उपकरणों को बनाने में किया जाता है। प्लैटिनम के ऐनोड अनेक वैद्युत-रासायनिक उत्पादन प्रक्रियाओं में प्रयुक्त होते हैं (परक्लोरेट, परबोरेट, परसल्फ्यूरिक अम्ल के उत्पादन में)। उत्प्रेरक के रूप में विशेषकर उपापचयन अभिक्रियाओं में, प्लैटिनम का उपयोग बहुत प्रचलित है। यह सर्वप्रथम विषमजातीय उत्प्रेरक है जिसका ज्ञान उन्नीसवीं शताब्दी के आरंभ से ही है। वर्तमान समय में प्लैटिनम उत्प्रेरकों का उपयोग सल्फ्यूरिक और नाइट्रिक अम्लों के उत्पादन में, ऑक्सिजन अधिमिश्रणों से हाइड्रोजन के परिष्करण में तथा अनेक अन्य प्रक्रियाओं में किया जाता है। प्लैटिनम वैद्युत-भट्टियों और तापमान मापने के यन्त्रों के ऊष्मा अवयवों में (प्रतिरोधी थर्मामीटर और ताप रोधी युग्मों) को बनाने में प्रयुक्त किया जाता है। अत्यधिक विसरित अवस्था में प्लैटिनम हाइड्रोजन और ऑक्सीजन की काफ़ी अधिक मात्रा विलीन कर लेता है। हाइड्रोजन को विलीन करने की इसकी योग्यता का उपयोग हाइड्रोजन इलेक्ट्रोडों के निर्माण में किया जाता है। (देखिए भाग 1 पृष्ठ 332)

अपने अधिकांश यौगिकों में प्लैटिनम उपचयन संख्या +2 और +4 रखता है। दोनों अवस्थाओं में इसके सम्मिश्र यौगिक बनाने की योग्यता काफ़ी स्पष्ट होती है, इनमें सर्वाधिक महत्वपूर्ण प्लैटिनम (IV) यौगिक हैं।

ऐक्वा-रेजिया में प्लैटिनम के विलीन होने के फ़लस्वरूप प्राप्त होने वाला उत्पाद हैक्सा-क्लोरोप्लैटिनिक या क्लोरोप्लैटिनिक अम्ल $H_2[PtCl_6]$ है, जो इसके विलयन के वाष्पन के पश्चात् लाल-भूरे रंग के क्रिस्टलों के रूप में पृथक हो जाता है जिनका संयोजन $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ है। इस अम्ल के पोटैशियम लवण सबसे कम विलेय पोटैशियम लवण है। यही कारण है कि इसका उत्पादन पोटैशिम को ज्ञात करने के लिए रासायनिक विश्लेषणों में किया जाता है।

जब क्लोरोप्लैटिनिक अम्ल को क्लोरीन के प्रभाव में 360° सें० ताप पर गर्म किया जाता है तो यह वियोजित होकर हाइड्रोजन क्लोराइड का उत्सर्जन करता है और प्लैटिनम (IV) क्लोराइड $PtCl_4$ बनाता है।

यदि एक क्षार को $H_2[PtCl_6]$ के विलयन में डाल दिया जाये तो एक

भूरा अवक्षेप बनेगा। यह पदार्थ प्लैटिनिक अम्ल कहलाता है क्योंकि क्षार की अतिरिक्त मात्रा में विलीन होकर यह एक लवण बनाता है।

प्लैटिनम (IV) ऑक्साइड भी ज्ञात है।

प्लैटिनम (II) क्लोराइड $PtCl_2$ को प्राप्त करने के लिए क्लोरीन को महीन अवचूर्णित प्लैटिनम में से गुजारा जाता है। इसका रंग हरा होता है तथा यह जल में अविलेय होता है।

प्लैटिनम (II) के सम्मिश्र यौगिकों में टैट्रासायनोप्लैटिनिक (II) अम्ल $H_2[Pt(CN)_4]$ के लवण सम्मिलित हैं। इस अम्ल का बेरियम लवण $Ba[Pt(CN)_4]$ एक तीव्र प्रदीप्ति प्रकाश करता है जब इसके ऊपर पराबैंगनी और एक्सकिरणें प्रभाव डालती है और इसका उपयोग प्रदीप्त आवरणों पर परत चढ़ाने के लिए प्रति-दीप्ति-दर्शिकी में प्रयुक्त करते हैं।

133. **पैलेडियम** (Palladium). **इरीडियम** (Iridium). पैलेडियम एक रजत जैसा धातु है जो प्लैटिनम धातुओं में सबसे हल्का है तथा सबसे मृदु और आघातवर्धनीय है। इसका अद्वितीय गुण हाइड्रोजन की विशाल मात्रा को अवशोषित करना है (धातु का एक आयतन इस गैस के 900 आयतन अवशोषित कर सकता है)। हाइड्रोजन का अवशोषण करने के पश्चात् पैलेडियम अपना धात्विकस्वरूप बनाये रखता है, तथा इसका आयतन काफ़ी अधिक बढ़ जाता है, यह भंगुर हो जाता है और शीघ्रता से इसमें दरारें उत्पन्न हो जाती हैं। पैलेडियम द्वारा अवशोषित हाइड्रोजन परमाण्वीय अवस्था के समीप होती है इसलिए अत्यधिक सक्रिय होती है। हाइड्रोजन द्वारा संतृप्त पैलेडियम की प्लेट क्लोरीन, ब्रोमीन और आयोडीन को हाइड्रोजन हैलाइडों में रूपान्तरित कर देती है, लौह (III) लवणों को लौह (II) लवणों में अपचयित कर देती हैं, पारद (II) लवण को पारद (III) लवणों में, सल्फ़र डाईऑक्साइड को हाइड्रोजन सल्फ़ाइड में अपचयित कर देती है।

पैलेडियम का उपयोग कुछ विशेष प्रकार के प्रयोगशाला पात्रों को बनाने में तथा हाइड्रोजन समस्थानिक के पृथक्करण के उपकरणों को बनाने में किया जाता है। रजत के साथ पैलेडियम के ऐलॉयों का उपयोग संचार उपकरणों में, विशेष रूप से सम्पर्क बनाने में, किया जाता है। स्वर्ण, प्लैटिनम तथा रोडियम के साथ पैलेडियम के ऐलॉयों का उपयोग तापस्थायी और ताप-वैद्युत युग्मों को बनाने में किया जाता है। कुछ पैलेडियम के ऐलॉय आभूषण बनाने में और दन्त चिकित्सा में भी प्रयुक्त किए जाते हैं।

ऐस्बेस्टॉस, पोर्सलीन तथा अन्य समर्थकों के साथ पैलेडियम उपापचयन क्रियाओं में उत्प्रेरक के रूप में कार्य करता है। इसके इस गुण का उपयोग प्रयोगशाला में कुछ कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण में किया जाता है। पैलेडियम के उत्प्रेरक का उपयोग हाइड्रोजन से ऑक्सीजन के परिष्करण में तथा ऑक्सीजन से हाइड्रोजन के परिष्करण में किया जाता है।

रासायनिक रूप से पैलेडियम अन्य प्लैटिनम धातुओं से अपनी उच्च सक्रियता के आधार पर भिन्नता रखता है। जब इसे लाल-तप्त किया जाता है तो यह पैलेडियम ऑक्साइड बनाता है, नाइट्रिक अम्ल में विलीन हो जाता है तथा गर्म सान्द्रित सल्फ्यूरिक अम्ल और ऐक्वा-रेजिया में भी विलीन हो जाता है।

प्लैटिनम की भांति पैलेडियम के लिए भी +2 तथा +4 उपचयन अवस्थाएं लाक्षणिक हैं; पैलेडियम (II) के यौगिक अधिक स्थायी होते हैं। अधिकतर पैलेडियम के लवण जल में विलीन हो जाते हैं तथा विलयन में शीघ्रता से बहुत अधिक जलापघटित हो जाते हैं। पैलेडियम (II) क्लोराइड $PdCl_2$ कुछ गैसीय अपचायकों द्वारा विशेष रूप से कार्बन मोनोऑक्साइड द्वारा धातु में अपचयित हो जाती है। गैस मिश्रणों में कार्बन-मोनोऑक्साइड की विद्यमानता ज्ञात करने के लिये इसके उपयोग को यह बात रेखांकित करती है। कुछ उपापचयन अभिक्रियाओं में भी इसे उत्प्रेरक के रूप में प्रयोग किया जाता है।

बहुत उच्च गलनांक और अनेक रासायनिक क्रियाओं के प्रति अत्यधिक स्थायित्व इरीडियम, प्लैटिनम से भिन्न है। न तो पृथक-पृथक अम्ल और न ही एक्वा-रेजिया इरीडियम के साथ अभिक्रि याकरते हैं। कठोरता के आधारपर भी यह प्लैटिनम से कहीं अधिक श्रेष्टतर है।

शुद्ध इरीडियम तथा 90% प्लैटिनम तथा 10% इरीडियम के ऐलॉय कुछ निश्चित वैज्ञानिक यन्त्र बनाने में उपयुक्त किए जाते हैं। मीटर और किलोग्राम के अन्तर्राष्ट्रीय मानक इस ऐलॉय से ही बनाए जाते हैं।

पाठकों से

"मीर" प्रकाशन इस पुस्तक के अनुवाद और डिज़ाइन सम्बन्धी आपके विचारों के लिए आपका अनुगृहीत होगा। आपके अन्य सुझाव प्राप्त करके भी हमें बड़ी प्रसन्नता होगी। कृपया हमें इस पते पर लिखिये :

"मीर" प्रकाशन
पेर्वी रीज्स्की पेरेऊलोक, २
मास्को, सोवियत संघ।

प्रकाशनाधीन !

भौतिकीय परिभाषाओं, सूत्रों तथा अन्य सूचनाओं की शीघ्र जानकारी के लिये "मीर" प्रकाशन-गृह की नवीन छात्रोपयोगी पुस्तक

नि० ई० कोशकीन, मि०ग्रि० शिरकेविच

सरल भौतिकी निदर्शिका

पुस्तक से विद्यालय की उच्च कक्षाओं के विद्यार्थी ही नहीं, तकनीकी संस्थानों के छात्र और भौतिकी से संबद्ध अन्य पेशे के लोग भी लाभान्वित होंगे ।

प्रकाशनाधीन !

गणितीय सिद्धांतों, सूत्रों व विधियों की शीघ्र जानकारी के लिये "मीर" प्रकाशन-गृह की नवीन छात्रोपयोगी पुस्तक

मा० या० विगद्स्की

सरल गणित निदर्शिका

विद्यालय की उच्च कक्षाओं के विद्यार्थी इसका पाठ्य-पुस्तक की भांति भी उपयोग कर सकते हैं।